

Département des Sciences Chimiques

CHIMIE GENERALE Correction des contrôles

1^{ère} année MIPC
2007-2014

Contrôle 1 (2007-2008)

Exercice 1

L'enthalpie de la réaction : $\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$ est de $\Delta H_1 = -53,30$ kcal à 298 K et sous la pression de 1 atmosphère. Par ailleurs, l'enthalpie de formation de CO(g) dans les mêmes conditions est $\Delta H_2 = -26,40$ kcal.mol⁻¹. Calculer l'enthalpie standard de réaction de décomposition de phosgène COCl_2 à 298 K :

$$\text{COCl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$$

Exercice 2

A la température de 200°C et la pression de 1 atm, le pentachlorure de phosphore $\text{PCl}_5\text{(g)}$ est dissocié à 48,5 %. A la température de 250°C et à la pression de 1 atm, il est dissocié à 80 %. Calculer les constantes d'équilibre K_p de la dissociation aux températures indiquées ainsi que l'enthalpie de réaction :



En supposant qu'elle demeure constante dans le domaine de température étudié. On donne $R = 2$ cal.mol⁻¹.K⁻¹

Exercice 3

Soit deux solutions A et B :

- Solution A : solution centimolaire d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
- Solution B : solution NaOH (0,01 N)

1. On dilue la solution B jusqu'à ce que la nouvelle concentration soit $C_B = 4.10^{-8}$ M (solution B'). Calculer le pH de la solution B'.
2. On mélange un volume V_A de la solution A avec un volume V_B de la solution B tel que $V_A = 2V_B$ (solution C). Calculer le pH de la solution C. On donne $\text{pK}_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,7$

Exercice 4

Quels volumes V_A et V_B de solutions molaires d'acide acétique et de soude faut-il mélanger pour préparer un litre d'une solution de pH = 7 ? On donne $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

Exercice 5

On réalise la pile suivante : **Pb / Pb²⁺ (1M) // Solution saturée PbSO₄ / Pb**

La solution saturée de PbSO_4 contient 1 mol.l⁻¹ d'ions SO_4^{2-} .

La force électromotrice de cette pile est égale à 0,227 V, calculer le produit de solubilité K_s du sulfate de plomb.

On donne : $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126$ V

Exercice 6

On réalise à $T = 298$, une pile au moyen d'une électrode à hydrogène ($P_{\text{H}_2} = 1$ atm) et d'une électrode de plomb plongeant dans une solution centimolaire de $\text{Pb(NO}_3)_2$.

1. Calculer la f.e.m de cette pile sachant que l'électrode à hydrogène plonge dans 10 ml d'une solution de HCl (0,1M). Donner l'équation de la réaction quand cette pile fonctionne.
2. On ajoute à la solution de HCl (dans le compartiment de l'électrode à hydrogène), 5 ml d'une solution molaire d'ammoniac NH_3 . Que devient la f.e.m de cette pile.

Contrôle 2 (2007-2008)

Données :

Charge de l'électron $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Vitesse de la lumière $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$. Constante de Planck $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$. Constante de Rydberg $R_H = 10\,973\,731,6 \text{ m}^{-1}$. $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Masse de l'électron $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p
1s	0,31				
2s 2p	0,85	0,35			
3s 3p	1	0,85	0,35		
3d	1	1	1	0,35	
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35

n	1	2	3	4
n'	1	2	3	3,7

Exercice 1

Le numéro atomique du Fer (Fe) est $Z=26$.

- Donner la configuration électronique de cet atome. Déterminer le nombre d'électrons de valence du Fe. En déduire le groupe et la période des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .
- Déterminer les quatre nombres quantiques des électrons de la couche de valence du ${}_{26}\text{Fe}$.
- Calculer l'énergie de l'orbitale de l'atome Fe possédant le nombre quantique secondaire le plus élevé.
- Calculer l'énergie de la première ionisation du fer en eV. Quelle est la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique qui permet cette ionisation ?
- Parmi les éléments ci-dessous quels sont ceux qui ont les mêmes propriétés physicochimiques que l'atome du Fe ?



- Sachant que l'électronégativité de l'atome de Fe selon l'échelle de Mulliken est de 6,75. Déduire son affinité électronique.

Exercice 2

Soit un atome X de la 1^{ère} période et appartenant au groupe des alcalins et un atome Y de la même période mais appartenant au groupe des gaz rares.

- Déterminer le numéro atomique, la configuration électronique et l'énergie totale de l'atome X et du cation Y^+ .

L'énergie totale de X

L'énergie Totale de Y^+

Espèce	Z	La configuration électronique	Energie Totale (eV)
X			
Y^+			

- Construire le diagramme d'orbitales moléculaires pour l'ion XY^+ , en déduire la configuration électronique, l'indice de liaison et le magnétisme de cet ion.
- L'ion XY^+ peut-il exister ? (Justifier votre réponse)
- Calculer pour l'atome X la longueur d'onde (en nm) de la 1^{ère} raie de la série de Lyman.
- Calculer la fréquence en Hz pour la même transition dans le cas de l'ion Y^+ .
- Quelle différence de potentiel V doit-on appliquer à un électron pour que l'onde qui lui est associée possède une longueur de 66 Å ?

Exercice 3

- Prédire la géométrie des molécules et des ions suivants en précisant aussi les schémas de Lewis pour chacun (l'atome central est souligné) : H_2CO ; PCl_6^- ; IO_3^- ; CO_2 .

Espèce	Théorie de Lewis	n+m	Type de molécule	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle
$\text{H}_2\text{C}\underline{\text{O}}$					
$\underline{\text{P}}\text{Cl}_6^-$					
$\underline{\text{I}}\text{O}_3^-$					
$\underline{\text{C}}\text{O}_2$					

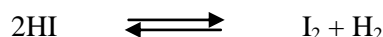
2. Indiquer pour ces 4 espèces l'état d'hybridation de l'atome central.

Espèce	Etat d'hybridation
$\text{H}_2\text{C}\underline{\text{O}}$	
$\underline{\text{P}}\text{Cl}_6^-$	
$\underline{\text{I}}\text{O}_3^-$	
$\underline{\text{C}}\text{O}_2$	

3. Donner le nombre d'oxydation de l'atome central de l'ion IO_3^-
4. Soit la molécule SOCl_2 , spécifier l'atome central et donner son état d'hybridation. Cette molécule est elle polaire ou apolaire ? On donne ($\chi_s < \chi_o < \chi_{cl}$)

Exercice 1

On s'intéresse à la réaction en phase gazeuse :



- 1- Soit α le coefficient de dissociation de HI à l'équilibre. Donner les expressions de pressions partielles de tous les constituants en fonction de α et de la pression totale P.
- 2- Dédurre l'expression de la constante d'équilibre relative aux pressions partielles K_p en fonction du coefficient de dissociation α .
- 3- On constate qu'à 450°C, 22% du gaz iodhydrique HI sont décomposé à l'équilibre. Calculer la valeur de la constante K_p à cette température.
- 4- On mélange dans un récipient 1 mole de I_2 , 3 moles de H_2 et 6 moles de HI. Montrer que ce mélange n'est pas dans un état d'équilibre.
- 5- Donner alors la nouvelle composition de ce mélange à l'équilibre.
- 6- Le coefficient de dissociation de HI n'est que de 13% pour une température de 500°C. La réaction de formation du gaz iodhydrique HI est-elle endo- ou exothermique ? Justifier votre réponse.

Exercice 2

On considère une solution aqueuse de concentration C en acide cyanhydrique HCN [**pKa = 9,14**].

- 1- Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution pour $C = 10^{-1}$ M.
- 2- Recalculer toutes ces concentrations dans le cas où $C = 10^{-5}$ M.

Exercice 3

Données : Vitesse de la lumière $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$. Constante de Planck $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$.

Afin de définir l'onde associée à l'électron dans le cas de l'atome d'hydrogène, on suppose que l'électron parcourt une orbite circulaire assimilée à une corde vibrante sur elle même. D'après N. Bohr, cette onde associée doit rester en phase avec elle-même chaque fois que l'électron effectue un tour complet ; il s'agit alors d'une onde stationnaire.

- 1- Donner la relation qui permet de relier la longueur d'onde λ de l'onde stationnaire ainsi obtenue au rayon r de l'orbite circulaire.
- 2- Si le rayon correspond à la première orbite de l'atome de Bohr (0,529 Å), calculer la longueur λ de l'onde associée. (On donne : $\pi = 3,15$; $2\pi = 6,3$; $3\pi = 9,4$).
- 3- L'énergie de l'électron de l'atome H est quantifiée. Elle dépend du nombre quantique principal n. A l'état fondamental elle est égale à -13,6 eV. Calculer la longueur d'onde de radiation émise lors de la transition électronique du premier état excité vers l'état fondamental.

Exercice 4

On se propose d'étudier la molécule de dichlore Cl_2 à l'état gazeux par la Théorie des Orbitales Moléculaires en utilisant la méthode C.L.O.A. (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques).

- 1- Ecrire, en utilisant le formalisme des cases quantiques pour la couche de valence, la configuration électronique de l'atome de chlore dans l'état fondamental ($Z_{\text{Cl}} = 17$).
- 2- Sachant que la molécule de dichlore Cl_2 à l'état gazeux est diamagnétique, donner le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (O.M.) de Cl_2 . Ecrire, dans l'état fondamental, la configuration électronique de la couche de valence de la molécule Cl_2 gaz.
- 3- Dans la molécule de dicarbone C_2 gaz l'indice de liaison N_l est égal à 2. Compléter les cases vides du tableau suivant et attribuer à chaque molécule X_2 , parmi les valeurs données ci-dessous :
 - l'indice de liaison N_l
 - la distance X-X : 1,31 Å ; 1,99 Å
 - l'énergie de dissociation de la liaison : 280 ; 600 kJ.mol⁻¹.

Molécule X_2	Indice de liaison N_l	Distance X-X (Å)	Energie de dissociation de la liaison (kJ mol ⁻¹)
Cl_2			
C_2			

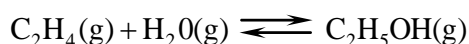
- 4- Laquelle de ces 2 molécules est la plus stable ? Pourquoi ?
- 5- Expliquer pourquoi le passage de la configuration fondamentale à la première configuration excitée de la molécule Cl_2 s'accompagne d'un allongement de la liaison Cl-Cl qui passe de 199 pm à 247 pm.
- 6- Pour chaque orbitale de la couche de valence de l'atome du chlore correspond une fonction d'onde (les fonctions d'onde sont citées dans le tableau ci-dessous). Pour chaque fonction d'onde, donner l'orbitale et les nombres quantiques correspondant.

Fonction d'onde	Orbitale	Nombre quantique principal n	Nombre quantique secondaire l	Nombre quantique magnétique m_l
$\psi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{24\pi}} \left(\frac{1}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_o} \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \cos\theta$				
$\psi = \frac{1}{2\sqrt{8\pi}} \left(\frac{1}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_o}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right)$				
$\psi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{24\pi}} \left(\frac{1}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_o} \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \sin\theta \sin\varphi$				
$\psi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{24\pi}} \left(\frac{1}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_o} \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \sin\theta \cos\varphi$				

Contrôle 1 (2008-2009)

Exercice 1

On fait réagir en phase gazeuse, de l'éthylène avec de la vapeur d'eau pour produire de l'éthanol. Cette réaction conduit à un état d'équilibre suivant :



La constante d'équilibre associée à cette réaction pour $T_1=298\text{K}$ est notée K_1 . On dispose des données thermodynamiques suivantes :

	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ(298)$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	+ 52,5	- 241,8	- 235,1
C_p° en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	43,6	33,6	65,4

où $\Delta H_f^\circ(298)$ et C_p° représentent respectivement l'enthalpie standard de formation à 298 K et la capacité thermique molaire standard isobare supposée indépendante de la température. On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

1. Définir l'expression "état standard".

Etablir la relation entre les pressions partielles des constituants du mélange gazeux à l'équilibre et la constante K_1 .

2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à $T_2 = 400 \text{ K}$ sachant que la constante d'équilibre $K_2 = K(400) = 0,245$.

3. Les réactifs étant introduits en proportions stoechiométriques.

a. Exprimer la relation entre la constante d'équilibre K_2 , le coefficient de dissociation à l'équilibre α_2 et la pression totale P_2 .

b. Calculer α_2 à $T_2 = 400 \text{ K}$ sous $P_2 = 1 \text{ bar}$.

4. Sachant que $\Delta H = -42,294 - 1,18 \cdot 10^{-2} T \text{ (kJ)}$, calculer la constante d'équilibre K_1 à $T=298 \text{ K}$. En déduire α_1 .

5. Quelle est l'influence de la température sur l'équilibre.

Exercice 2

On effectue des mélanges en diverses proportions d'acide hippurique (RCOOH) ou de l'ion hippurate (RCOO^-), avec de l'acide cyanhydrique (HCN) ou d'ion cyanure (CN^-).

Données: pK_{a1} de l'acide hippurique ($\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-$) = 3,6.

pK_{a2} de l'acide cyanhydrique (HCN/CN^-) = 9,3.

1. Quel est le pH de la solution obtenue en mélangeant 50 ml d'acide hippurique 0,2 M avec 50 ml d'acide cyanhydrique 0,2 M ?

2. Quel est le pH de la solution obtenue en mélangeant 50 ml d'hippurate de sodium RCOONa , 0,2 M avec 50 ml de cyanure de potassium KCN 0,2 M ?

3. Quel est le pH de la solution obtenue en mélangeant 50 ml de RCOONa 0,2 M avec 50 ml d'acide cyanhydrique 0,2 M ? Cette solution a-t-elle les qualités d'une solution tampon ? Justifier.

4. Calculer le pH de la solution obtenue en ajoutant à la solution de la question précédente $2 \cdot 10^{-2}$ moles de NaOH .

Exercice 3

A 1 litre d'une solution d'acide fort HClO_4 $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ contenant $2 \cdot 10^{-4}$ moles de Mn^{2+} et $2 \cdot 10^{-4}$ moles de Cu^{2+} , on ajoute une solution de H_2S sans variation du volume. Sachant que la concentration de H_2S dans la solution saturée est de 0,055 M.

1. Quels sont la concentration $[\text{H}^+]$ et le pH de la solution obtenue ?

Quelle est la concentration en ions sulfure S^{2-} de la solution ?

2. Quel(s) ion(s) va (vont) précipiter sous forme de sulfure ?

3. Quelles sont les concentrations de Mn^{2+} et Cu^{2+} en solution à l'équilibre ?

Données

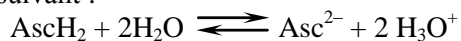
Constante d'acidité de H_2S : $K_{a1} (\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 1,0 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} (\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-13}$

Produits de solubilité: $K_{s1} (\text{MnS}) = 5 \cdot 10^{-15}$, $K_{s2} (\text{CuS}) = 9 \cdot 10^{-36}$

Exercice 4

L'acide ascorbique (vitamine C) est un diacide, dont les constantes d'acidité sont données par $pK_{a1} = 4,17$ et $pK_{a2} = 11,57$. On note AscH^- et Asc^{2-} les espèces acide-base dérivées de l'acide ascorbique AscH_2 . On dissout un comprimé de vitamine C dans 100 ml d'eau pure. Le pH de la solution ainsi préparée est égal à 2,86.

1. Calculer la constante de l'équilibre suivant :



2. Calculer la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé sachant que sa masse molaire est $M = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifier les approximations éventuelles.
3. Déterminer le volume de NaOH (aq) de concentration analytique $c = 0,055 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ qu'il faut ajouter à la solution préparée précédemment pour neutraliser la première acidité de l'acide ascorbique qu'elle contient.
4. Quelle est la valeur du pH de la solution après cette dernière opération ?

Contrôle 2 (2008-2009)

Exercice 1

On considère 100 ml d'une solution de sodium CH_3COONa de concentration 0,2 M (Solution A).

1. Quel est le pH de cette solution ?
2. Calculer les concentrations de toutes les espèces présentes
3. Soit la solution B obtenue en dissolvant 0,1 g de NaOH dans la solution A. Déterminer le pH de la solution B. On donne $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ et $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 2

Une solution aqueuse contient des ions Mg^{2+} et des ions Ni^{2+} chacun à une concentration de 10^{-3} M . Les produits de solubilité des hydroxydes de ces deux ions sont :

$$K_{s1}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10^{-11} \text{ et } K_{s1}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 10^{-17}.$$

On ajoute progressivement une solution de NaOH à la solution précédente.

1. Quel est le précipité qui apparaîtra le premier ?
2. Déterminer le pH de début de précipitation de chacun de ces ions.
3. On veut précipiter l'hydroxyde de nickel sans précipiter les ions Mg^{2+} . Dans quel domaine de pH faut-il se placer ?

Exercice 3

On réalise à 25°C la pile suivante :

- **Compartment 1** : une lame de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{2+} de concentration 10^{-1} M et des ions Fe^{3+} de concentration 5.10^{-3} M .
- **Compartment 2** : une lame de platine plongeant dans une solution de $\text{pH} = 2$, qui contient des ions dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et des ions Cr^{3+} , de concentrations identiques égales à 10^{-2} M .

Un pont électrolytique relie les deux compartiments.

Sachant que les potentiels standards : $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ V}$

1. Faire un schéma de la pile en indiquant le sens du courant et calculer la f.e.m
2. Ecrire les réactions ayant lieu à chaque électrode ainsi que l'équation globale lorsque la pile débite.
3. Calculer la constante relative à l'équilibre obtenue lorsque la pile est usée

Exercice 4

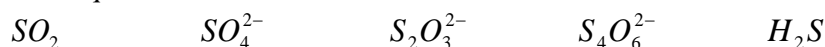
La forme moléculaire habituelle du soufre ($_{16}\text{S}$) contient des boucles de composition S_8 . Dans certaines conditions, on peut quand même créer des molécules S_2 en phase gaz.

1. Quelles sont les orbitales atomiques qui participent à la construction du diagramme d'orbitales moléculaires? Justifier votre réponse.
2. Rappeler les règles d'interaction qui régissent la construction d'un tel diagramme.
3. Etablir le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (OM) de la molécule S_2
4. Utiliser le diagramme pour déterminer l'ordre de liaison et le caractère magnétique de S_2 .
5. Des calculs récents sur la molécule de S_2 et ses ions ont conduit aux résultats suivants pour la distance inter-atomique S-S :

	S_2^{2+}	S_2^+	S_2	S_2^-	S_2^{2-}
d (pm)	172	179	188	200	220

Interpréter l'évolution de la distance d'équilibre.

6. On considère les cinq dérivés sulfurés suivant :



- a. Classer les dans l'ordre des nombres d'oxydation du soufre croissants.
- b. A partir de la théorie de Gillespie en déduire le type de molécule et la géométrie réelle de SO_2 , SO_4^{2-} et H_2S
- c. Quel est l'état d'hybridation des atomes de soufre dans $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Exercice 5

1. Présentez selon Lewis la molécule SnCl_2 . Satisfait-elle à la règle de l'octet, pour Cl et pour Sn ?
2. Prédire la géométrie de répulsion de SnCl_2 selon la théorie VSEPR et l'angle de liaison $\alpha = \text{Cl-Sn-Cl}$ approximatif ?
3. La valeur réelle de α est de 95° , par quels effets peut-on expliquer sa différence avec la valeur attendue ?
4. Les rayons covalents de $_{17}\text{Cl}$ et $_{50}\text{Sn}$ sont respectivement $0,95 \text{ \AA}$ et de $1,47 \text{ \AA}$. Calculer la distance internucléaire $d_{\text{Cl-Sn}}$ de Cl et Sn.
5. La charge atomique calculée de Cl est $q = -0,44 \text{ e}$. Quelle est la charge de l'atome d'étain ?
6. En utilisant le modèle des moments dipolaires de liaison, exprimer de façon littérale :
 - a. le moment dipolaire de la liaison Sn-Cl en debyes (D)
 - b. le pourcentage ionique de cette liaison
 - c. le moment dipolaire total de la molécule en debyes ; indiquer sur un schéma sa direction et son sens par rapport à la position des atomes.

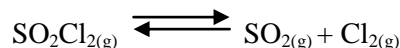


Contrôle de Rattrapage (2008-2009)

Exercice 1

A température ambiante, on introduit dans un ballon, préalablement vidé, de volume invariable V , une certaine quantité n_0 de $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)}$.

On élève la température à $T_1 = 684 \text{ K}$, l'équilibre chimique suivant s'établit:



1. Donner l'expression de la pression P_0 à l'intérieur du ballon si $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)}$ ne se dissociait pas ? Tous les gaz sont supposés parfaits.
2. En fait, la pression mesurée lorsque l'équilibre est établi est $P_1 = 1,2 P_0$. Calculer la valeur du coefficient de dissociation α de $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)}$.
3. Calculer la constante d'équilibre K_{p1} à $T_1 = 684 \text{ K}$ et pour $P_1 = 1,5 \text{ atm}$.
4. A température constante, quel est l'effet d'une diminution de la pression sur cet équilibre ?
5. On mesure la pression totale dans le ballon à la température $T_2 = 650 \text{ K}$, on trouve une pression $P_2 = 1,1 P_0$. Sans faire de calcul, dire si la réaction est exothermique ou endothermique dans le sens direct de la réaction.

Exercice 2

Le couple acide borique/ion borate : $\text{HBO}_2/\text{BO}_2^-$ a un pK_a égal à 9,2.

On dispose d'une solution de borate de sodium NaBO_2 de sodium de concentration 0,05 M.

1. Calculer le pH de cette solution ainsi que la concentration de toutes les espèces présentes.
2. Calculer le coefficient de dissociation de BO_2^- .
3. On dose 20 ml de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de molarité 0,1 M. Que devient le pH de la solution lorsqu'on verse :

$V_A = 5 \text{ ml}$

$V_A = 10 \text{ ml}$

$V_A = 15 \text{ ml}$

Exercice 3

Dans un compartiment A, on place une électrode de platine qui plonge dans une solution de pH variable contenant des ions MnO_4^- (10^{-2} M) et Mn^{2+} (10^{-4} M).

Dans un compartiment B, on place une électrode d'or (Au) qui plonge dans une solution décimolaire de Au^{3+} .

Les deux compartiments étant reliés par un pont électrolytique.

1. Les ions Mn^{2+} peuvent former un précipité de formule $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Déterminer le domaine de pH de précipitation du $\text{Mn}(\text{OH})_2$ dans le compartiment A.
2. Exprimer le potentiel du compartiment A en fonction du pH (discuter les deux cas possibles).
3. Calculer la f.e.m de la pile et la variation d'enthalpie libre (en kJ) à pH = 1, 5 et 10.
4. Pour chaque valeur du pH (pH = 1 et pH = 10), écrire la réaction d'oxydo-réduction au niveau de chaque électrode. Quelle est la réaction globale ?
5. On laisse l'équilibre s'établir entre les deux compartiments. En déduire la constante d'équilibre de la réaction d'oxydo-réduction correspondante dans le cas où le pH de la solution du compartiment A est égale à 5.

Données : $E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = 1,52 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Au}^{3+}/\text{Au})} = 1,42 \text{ V}$; $K_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 4 \cdot 10^{-14}$ et $F = 96500 \text{ C}$

Exercice 4

Par définition : Les isomères se sont des espèces chimiques (ou *entités moléculaires*) qui ont la même formule développées, mais des *formules* constitutionnelles différentes (la position des atomes différentes), et qui, par suite, peuvent posséder des propriétés physiques et/ou chimiques différentes.

Données :

	Energie liaison (kJ.mol^{-1})	longueur liaison (\AA°)	Moment dipolaire (D)
H_2	435		
F_2	155		
Cl_2	242		
HF	566	0,92	1,82
HCl	431	1,27	1,08
HBr		1,42	0,79
HI		1,61	0,38

Les électronégativités dans l'échelle de Pauling : $\chi_H^P = \chi_{As}^P = 2,2$, $\chi_{Br}^P = 2,92$ et $\chi_I^P = 2,66$

1. Déterminer les électronégativités selon Pauling des atomes ${}^9\text{Fe}$ et ${}^{17}\text{Cl}$.
2. Calculer les pourcentages ioniques des liaisons suivantes : H-Br, H-Cl et H-I
3. Comparez le pourcentage ionique de H-Cl avec les valeurs obtenues par les formules de Pauling et de Haney-Smith et conclure.

$$\text{Pauling : } P_{i(AB)} = 100 (1 - \exp(-(\Delta\chi)^2/4)) \%$$

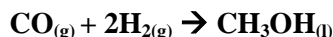
$$\text{Haney-Smith : } P_{i(AB)} = 16 |\Delta\chi| + 3,5 |\Delta\chi|^2 \%$$

4. Soit le composé de formule **AsBr₂Cl₃** avec l'Arsenic ${}_{33}\text{As}$ est l'atome central.
 - a. Déterminer sa géométrie de répulsion
 - b. Montrer qu'il existe trois isomères différents de ce composé. Donner une représentation spatiale de chacun des trois isomères.
 - c. Quel est l'isomère qui va être apolaire ? ($\mu_{\text{As-Cl}} = 1,3 \text{ D}$ et $\mu_{\text{As-Br}} = 1,6 \text{ D}$).

Contrôle 1 (2009-2010)

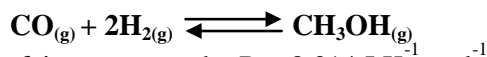
Exercice 1

1. Ecrire les réactions de combustion du méthanol $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$, du dihydrogène ($\text{H}_{2(g)}$) et du monoxyde de carbone ($\text{CO}_{(g)}$).
2. Calculer l'enthalpie standard ΔH°_R de la réaction de synthèse du méthanol :



Connaissant les enthalpies de combustion du méthanol liquide ($\Delta H^\circ_1 = -638 \text{ KJ/mol}$), du dihydrogène gazeux ($\Delta H^\circ_2 = -285,8 \text{ KJ/mol}$) et du monoxyde de carbone ($\Delta H^\circ_3 = -283 \text{ KJ/mol}$).

3. Dans la seconde étape, Le méthanol est préparé industriellement à $T = 298 \text{ K}$, en présence d'un catalyseur, par la réaction:



On admettra que tous les gaz sont parfaits et on prendra $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Les tables de grandeurs standard à $T_1 = 298 \text{ K}$ donnent les variations d'enthalpies de formation standard ΔH_f° , les entropies absolues S° et les capacités thermiques molaires à pression constante C_p :

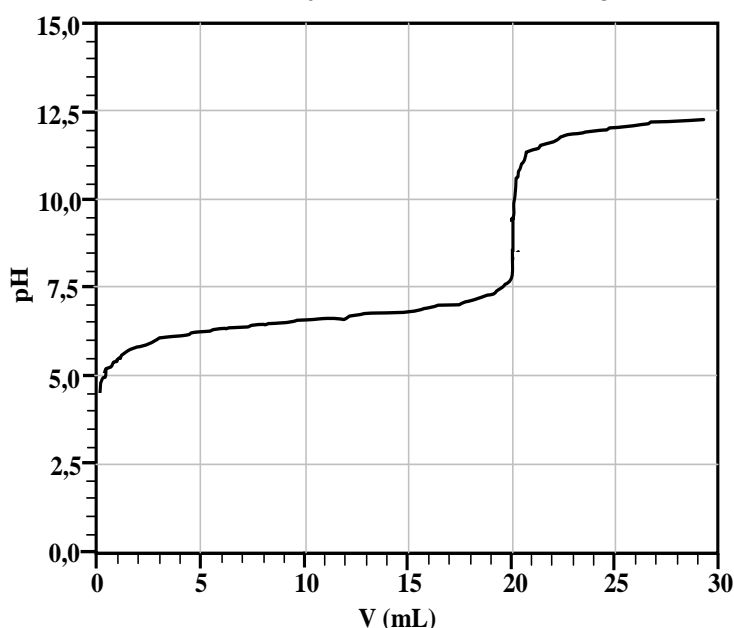
	CO (g)	$\text{H}_2 \text{ (g)}$	$\text{CH}_3\text{OH (g)}$
$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	- 110,5	0	- 201,2
$S^\circ \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	197,9	130,7	238,0
$C_p \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	28,6	27,8	53,5

- a. Calculer la variation d'enthalpie standard ΔH°_R de la réaction à $T = 298 \text{ K}$.
- b. Calculer, à $T_1 = 298 \text{ K}$, la variation d'enthalpie libre standard ΔG°_R de la réaction et la constante d'équilibre K_{p_1} .
- c. Exprimer numériquement K_{p_2} en fonction de T_2 en supposant que ΔH est constante dans le domaine de température $[T_1, T_2]$.
- d. Calculer K_{p_2} à $T_2 = 598 \text{ K}$
- e. Déterminer la variation d'enthalpie ΔH_{T_2} de la réaction à $T_2 = 598 \text{ K}$
- f. Quelle est l'influence de la température sur l'équilibre ?

Exercice 2

I) Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire

On dose $V_0 = 20 \text{ ml}$ d'une solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de concentration c_0 par de la soude décimolaire. On note V_{B1} le volume de soude ajouté. La courbe de dosage est fournie ci-après :



Courbe de dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude.

L'acidité des solutions de dichromate de potassium peut être interprétée grâce à l'équilibre :



1. Ecrire la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre.
2. Ecrire la condition réalisée à l'équivalence. Lire sur le diagramme la valeur du volume à l'équivalence ; en déduire la concentration de la solution de dichromate de potassium.
3. Calculer le pH de la solution de dichromate de potassium de concentration c_0 avant l'ajout de NaOH.
4. Calculer le pH à la demi-équivalence sans l'utilisation de la courbe de dosage.
5. La courbe de dosage est analogue à celle du dosage d'un monoacide faible par une base forte. Indiquer, par lecture sur la courbe, quelle serait la valeur du pKa de ce monoacide faible.

II) Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire en présence d'ions Ba^{2+} .

Pour améliorer la précision du dosage précédent on ajoute 5 ml d'une solution de chlorure de baryum molaire (BaCl_2 : 1 mol.l⁻¹) à la solution précédente ($V_0 = 20$ ml) de dichromate de potassium de concentration c_0 . On dose la solution obtenue par de la soude décimolaire. On note V_{B2} le volume de soude ajouté

1. Ecrire la réaction qui a lieu quand on ajoute des ions Ba^{2+} à une solution de dichromate de potassium avant l'ajout de NaOH.
2. Montrer que cette réaction peut être considérée comme totale. En déduire que la solution de dichromate de potassium se comporte alors comme une solution d'acide fort dont on précisera la concentration. En déduire la concentration $[\text{H}^+]$ après l'ajout de BaCl_2 .
3. Ecrire la réaction du dosage après l'ajout de NaOH
4. Indiquer la valeur du volume à l'équivalence.
5. Calculer, brièvement, le pH de la solution pour $V_{B2} = 0$ ml, $V_{B2} = \frac{V_e}{2}$, $V_{B2} = V_e$ et $V_{B2} = 1,5.V_e$. (On admettra, pour cette question, que l'hydroxyde de baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})$ ne précipite pas au cours du dosage).
6. Représenter l'allure de la courbe de titrage. Expliquer pourquoi la précision du titrage a été améliorée.
7. Montrer qu'effectivement l'hydroxyde de baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})$ ne précipite pas au cours du dosage.

Données :

$$pK_s(\text{BaCrO}_4(\text{s})) = 9,9$$

$$pK_s(\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})) = 2,3$$

Exercice 3

Une pile galvanique est formée d'un premier compartiment contenant une électrode de platine (inerte du point de vue rédox) plongeant dans une solution aqueuse d'ions d'étain Sn^{4+} et Sn^{2+} , dont les concentrations sont $[\text{Sn}^{4+}] = 0,01$ M et $[\text{Sn}^{2+}] = 1$ M. Le second compartiment contient une autre électrode de platine trempant dans une solution d'ions de mercure Hg^{2+} et Hg_2^{2+} , dont les concentrations molaires sont respectivement $[\text{Hg}^{2+}] = 1$ M et $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,01$ M. Le schéma de la pile s'écrit donc:



Données : A 25°C : $E_0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,156 \text{ V}$, $E_0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}) = +0,920 \text{ V}$

1. Ecrire les demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes.
2. Calculer les potentiels d'électrodes de l'anode et la cathode.
3. En déduire la force électromotrice ΔE de la pile à $T = 25^\circ\text{C}$.
4. Calculer la constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile

Contrôle 2 (2009-2010)

Exercice 1

1.
 - a. Donner les configurations électroniques des espèces suivantes :
 ${}^9\text{F}$; ${}_{13}\text{Al}$; ${}_{21}\text{Sc}$; ${}_{24}\text{Cr}$; ${}_{35}\text{Br}$; ${}_{29}\text{Cu}$; ${}_{12}\text{Mg}^{2+}$; ${}_{19}\text{K}^{+}$
 - b. A quelles périodes et à quels groupes appartiennent ces éléments ?
 - c. Identifiez les espèces ayant la configuration de gaz rares.
2.
 - a. Donner le numéro atomique de chacun des éléments définis comme suit :
 - X : Élément appartient au groupe Ib et à la quatrième période,
 - Y : Alcalino-terreux de la troisième période
 - Z : Élément du groupe IIIa dont la couche de valence est la couche M
 - b. Lequel des éléments X, Y et Z a l'affinité électronique la plus élevée.

Exercice 2

On considère l'ion ${}^3\text{Li}^{2+}$ dans l'état excité $n=3$. On donne : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s.

1. Quelles sont les transitions d'émission possibles ? Donner le nom de la série à laquelle appartient chaque transition. Faire un schéma approprié.
2. Calculer les longueurs d'onde (en nm) des photons associés à ces transitions.
3. Quelle énergie faut-il lui fournir pour le faire passer dans l'état $n=5$?
4. Quelle énergie faut-il lui fournir pour l'ioniser ?

Exercice 3

1. Lorsque ICl réagit avec Cl^- , l'ion ICl_2^- se forme. Donner la structure de Lewis et la géométrie réelle de ICl_2^- . Quel est le type d'hybridation de l'atome d'iode dans ICl_2^- ?
2. La réaction de BrF_3 avec l'ion F^- conduit à la formation de BrF_4^- . Quelle est la structure réelle de cet ion ainsi que le type d'hybridation de l'atome de bore ?
3. Donner la structure de Lewis, la géométrie des répulsions et la géométrie réelle des trois acides suivants : H_3PO_4 ; HSO_4^- ; HNO_3

On donne les numéros atomiques suivants : ${}_{53}\text{I}$; ${}_{17}\text{Cl}$; ${}_{35}\text{Br}$; ${}^9\text{F}$; ${}^1\text{H}$; ${}_{15}\text{P}$; ${}^8\text{O}$; ${}_{16}\text{S}$; ${}^7\text{N}$

Exercice 4

1. Donner le diagramme d'orbitales moléculaires pour F_2 (${}^9\text{F}$) ; B_2 (${}^5\text{B}$) et BN (${}^7\text{N}$).
2. Quelles sont les propriétés magnétiques de ces molécules ?
3. Calculer dans chaque cas l'indice de liaison et la nature de ces liaisons.
4. Donner les configurations électroniques des espèces BN , BN^+ et BN^- et comparer leurs longueurs de liaisons.
5. Quelle est la molécule qui a la plus grande énergie de dissociation : F_2 ou B_2 ? Justifier

Exercice 5

Soit X un élément du tableau périodique appartenant au même groupe que l'azote ${}^7\text{N}$, mais appartenant à la même période que l'argon ${}_{18}\text{Ar}$.

1. Donner la configuration électronique de l'élément X.
2. Quelle est la structure électronique du gaz rare qui le précède et celle de celui qui le suit ?
3. En utilisant les règles de Slater, calculer la 1^{ère} énergie d'ionisation de l'atome X.

On donne le tableau des constantes d'écran :

		Electron i				
Electron j	σ_{ij}	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p
	1s	0,31				
	2s2p	0,85	0,35			
	3s3p	1	0,85	0,35		
	3d	1	1	1	0,35	
	4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35

Exercice 6

Soient les moments dipolaires expérimentaux et les distances interatomiques des molécules diatomiques suivantes : HCl ; HBr et HI.

Molécule	HCl	HBr	HI
μ (en D)	1,03	0,79	0,39
d (Å)	1,26	1,49	1,87

1. Calculer le moment dipolaire théorique de chaque molécule.
2. Dédire le pourcentage du caractère ionique (% C.I.) de chaque molécule.
3. Expliquer l'évolution de ces pourcentages des caractères ioniques.

Contrôle de rattrapage (2009-2010)

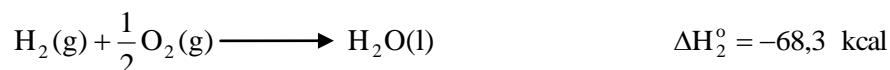
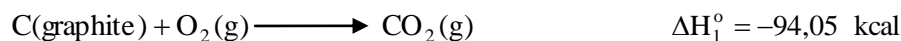
Exercice 1

Le produit de solubilité du chlorure d'argent AgCl en solution aqueuse est $K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$. Celui du bromure d'argent AgBr est $K_s = 5 \cdot 10^{-13}$.

- Ecrire les équilibre de dissociation des deux sels d'argent en solution.
- Calculer la solubilité des deux sels isolés en équilibre avec la phase aqueuse.
- Calculer les solubilités respectives, exprimées en mol.l^{-1} , de AgCl et AgBr à 25°C dans le cas où les deux sels coexistent simultanément en équilibre dans la même solution.

Exercice 2

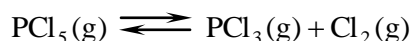
L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et sous une pression de 1 atmosphère est égale à -212,8 kcal. Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane à l'état gaz $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)$
- Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K. en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff.

Exercice 3

On introduit une mole de $\text{PCl}_5(\text{g})$ dans un récipient de 59 litres préalablement vide d'air et qu'on chauffe à 200°C. Il s'établit l'équilibre suivant :



- Exprimer la constante d'équilibre K_p en fonction du coefficient de dissociation α et de la pression totale P du mélange gazeux.
- Sachant qu'à l'équilibre, la moitié de $\text{PCl}_5(\text{g})$ initialement introduit s'est dissociée, calculer la pression totale du mélange et la constante K_p à 200°C.
- Calculer K_p à 320°C sachant que l'enthalpie molaire de dissociation de $\text{PCl}_5(\text{g})$, qu'on suppose constante entre 200 et 320°C, est de 28,8 kcal.mol⁻¹.
- Le mélange étant ramené à 200°C, calculer sa composition lorsqu'on réduit le volume à 30 litres.
- Montrer que la loi de Le Chatelier est vérifiée lorsque l'équilibre subit :
 - Une variation de température
 - Une variation de volume

Exercice 4

On mélange une mole de sulfate ferreux FeSO_4 et une mole de sulfate de cuivre CuSO_4 dans un litre d'eau. Dans les deux sels, le métal est à chaque fois au degré d'oxydation +2. On plonge dans la solution une poignée de clous en fer et une pièce de cuivre.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

- Que se passe-t-il ? Ecrire l'équation globale équilibrée de la réaction chimique
- Calculer les concentrations en Fe^{2+} et en Cu^{2+} à l'état d'équilibre et à 25°C.

Exercice 5

Le numéro atomique du Fer (Fe) est $Z=26$.

- Donner la configuration électronique de cet atome. Déterminer le nombre d'électrons de valence du Fe. En déduire le groupe et la période des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .
- Déterminer les quatre nombres quantiques des électrons de la couche de valence du ${}_{26}\text{Fe}$.
- Calculer l'énergie de l'orbitale de l'atome Fe possédant le nombre quantique secondaire le plus élevé.
- Calculer l'énergie de la première ionisation du fer en eV. Quelle est la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique qui permet cette ionisation ?
- Sachant que l'électronégativité de l'atome de Fe selon l'échelle de Mulliken est de 6,75. Déduire son affinité électronique.

6. Prédire la géométrie des molécules et des ions suivants en précisant aussi les schémas de Lewis pour chacun (l'atome central est souligné) : $\text{H}_2\text{C}\underline{\text{O}}$; $\text{P}\underline{\text{C}}\text{l}_6^-$; $\text{I}\underline{\text{O}}_3^-$; $\underline{\text{C}}\text{O}_2$.

Espèce	Théorie de Lewis	n+m	Type de molécule	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Etat d'hybridation de l'atome central
$\text{H}_2\text{C}\underline{\text{O}}$						
$\text{P}\underline{\text{C}}\text{l}_6^-$						
$\text{I}\underline{\text{O}}_3^-$						
$\underline{\text{C}}\text{O}_2$						

Données :

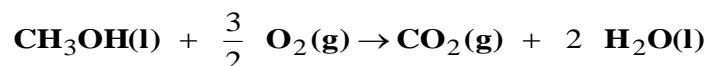
	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p
1s	0,31				
2s 2p	0,85	0,35			
3s 3p	1	0,85	0,35		
3d	1	1	1	0,35	
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35

n	1	2	3	4
n'	1	2	3	3,7

Contrôle 1 (2010-2011)

Exercice 1

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



Les données :

Chaleurs molaires à pression constante (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Enthalpies molaires standards de formation (kJ. mol ⁻¹)	Enthalpies molaires de vaporisation
$C_p(\text{H}_2\text{O, l}) = 75,2$ $C_p(\text{CH}_3\text{OH, l}) = 81,6$ $C_p(\text{CH}_3\text{OH, g}) = 53,5$ $C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 34,7$ $C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4$	$\Delta H_f^\circ, 298 \text{ K}(\text{H}_2\text{O, l}) = -285,2$ $\Delta H_f^\circ, 298 \text{ K}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5$	$\Delta H^\circ_{\text{vap}}, 337,5 \text{ K}(\text{CH}_3\text{OH, l}) = 35,4 \text{ kJ. mol}^{-1}$

1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.
2. Calculer l'enthalpie de la réaction de combustion totale d'une mole de méthanol à 60°C.
3. Calculer la chaleur de cette réaction à 90°C et à pression d'une atmosphère

Exercice 2

On fait réagir en phase gazeuse, du monoxyde de carbone avec de la vapeur d'eau pour produire du dioxyde de carbone et de dihydrogène. Cette réaction conduit à l'état d'équilibre suivant :



1. Donner les variations d'enthalpie ($\Delta H_R^\circ, 298\text{K}$) et d'entropie ($\Delta S_R^\circ, 298\text{K}$) standards de la réaction.

	CO (g)	H ₂ O (g)	H ₂ (g)	CO ₂ (g)
$S_{298}^\circ(\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	197,7	188,7	130,6	213,4
$\Delta H_{F,298}^\circ(\text{kJ.mol}^{-1})$	- 110,4	- 241,6	0	- 393,1

2. A $T_1 = 298 \text{ K}$, les réactifs étant introduits en proportions stœchiométriques.
 - a. Exprimer la relation entre la constante d'équilibre K_{p_1} , le coefficient de dissociation à l'équilibre α_1 et la pression totale P_1 .
 - b. On constate qu'à 298 K et à une pression totale $P_1=2 \text{ atm}$, il reste 75% de CO à l'équilibre. Calculer la valeur de la constante K_{p_1} à cette température.
 - c. Quelle est l'influence de l'augmentation de la température sur l'équilibre.

Pour la suite de l'exercice, on suppose que ΔH_T° et ΔS_T° sont constants dans l'intervalle de température en K [298, 1000] et que la constante des gaz parfaits est égale à $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

3. D'après la loi de Guldberg et Waage, à l'équilibre on a :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln K_p = 0$$

- a. Calculer la constante d'équilibre K_{p_2} à $T_2 = 900 \text{ K}$
- b. Calculer le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre pour un mélange initial à 900 K de 1,5 moles de CO, 2 moles de H₂O, et 1 mole H₂.
- c. En déduire le coefficient de dissociation à l'équilibre α_2 pour dans les conditions décrites ci-dessus
- d. Calculer la valeur de la température dans le cas où la constante d'équilibre $K_{p_2} = 1$?

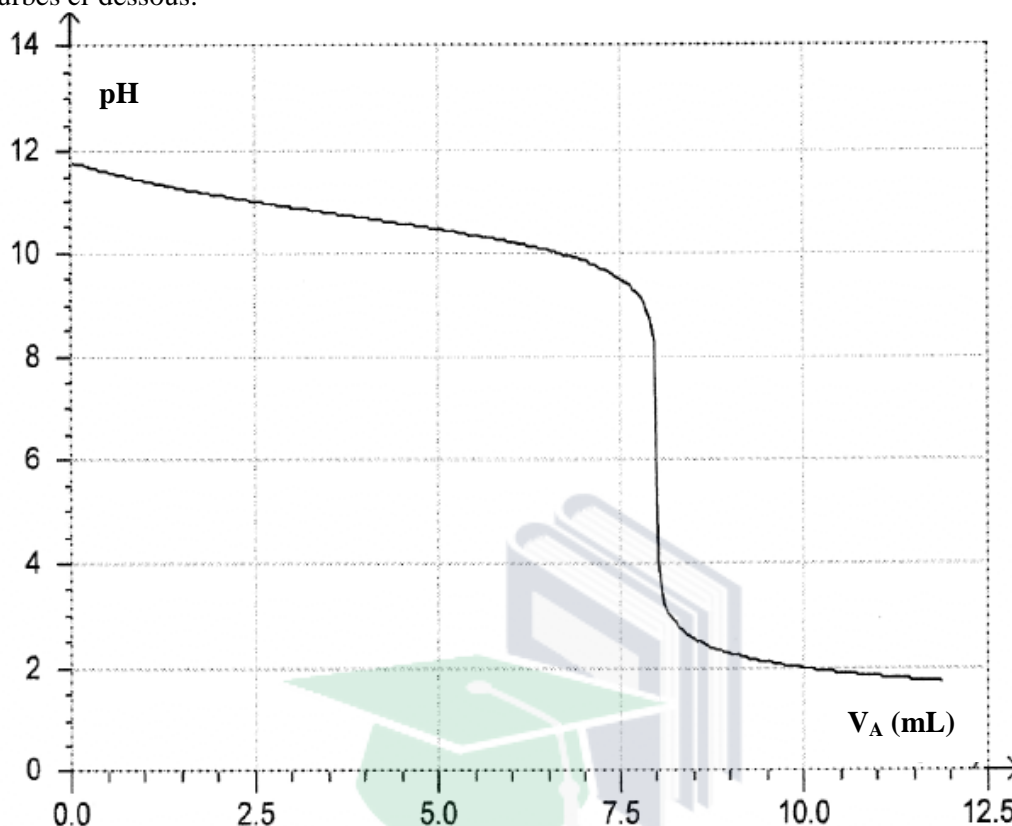
Exercice 3

1. Quel sera le pH d'une solution obtenue en dissolvant 3 g de Na₂CO₃ dans 500 ml d'eau ? Quelle sera la nouvelle valeur du pH après addition à cette solution 150 ml de HCl 0,1 mol.l⁻¹ ? la masse molaire de Na₂CO₃ est de 106 g.mol⁻¹, $pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-) = 6,4$ et $pK_{a2}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,30$.

- Quelle est la solubilité de FeS dans une solution de pH = 10 et pH = 3 saturée en H₂S, sachant que les constantes d'acidité successives de H₂S valent 10⁻⁷ et 10⁻¹⁴ et que le produit de solubilité de FeS est de 3,981.10⁻¹⁹.

Exercice 4

On dose 10 ml d'une solution de méthamine CH₃NH₂ de concentration C_B par une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A = 0,1 M. Ce dosage est suivi par pH-métrie et les résultats obtenus permettent de tracer la courbe ci-dessous.



- Ecrire l'équation bilan de ce dosage.
- Déterminer graphiquement le pH_E et le volume V_E versé à l'équivalence. En déduire la concentration C_B de méthamine.
- Déterminer le pK_a du couple concerné.
- En déduire la valeur de la constante d'équilibre du dosage. Conclure.
- Retrouver par le calcul, le pH de la solution pour V_A = 0 ml et V_A = V_E.
- Déterminer l'expression du pH = f(V_A et V_E) pour 0 < V_A < V_E.

Contrôle 2 (2010-2011)

Exercice 1

Le gallium naturel est constitué de 2 isotopes stables : $^{69}_{31}\text{Ga}$ et $^{71}_{31}\text{Ga}$

1. Les masses atomiques de ces deux isotopes sont respectivement 68,926 et 70,925 g mol⁻¹. Calculer à partir de ces données les abondances des deux isotopes sachant que la masse atomique moyenne du Gallium est de 69,723 g mol⁻¹.
2. Quelle est la configuration électronique du Gallium dans l'état fondamental ?
3. En utilisant les règles de Slater, calculer la 1^{ère} énergie d'ionisation du Gallium.
4. Quel est l'ion du Gallium le plus probable ? Justifier. A quel groupe et à quelle période appartient cet ion ?
5. Donner la structure de Lewis de GaCl₃, Ga₂O₃, GaN et GaAsO₄.
6. Quel est l'état d'hybridation du Gallium dans l'anion $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$. Prédire sa géométrie de répulsion

On donne :

- les numéros atomiques suivants : ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$, ${}_{17}\text{Cl}$, ${}_{31}\text{Ga}$, ${}_{33}\text{As}$
- le tableau des constantes d'écran :

Electron i						
Electron j	σ_{ij}	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p
	1s	0,31				
	2s2p	0,85	0,35			
	3s3p	1	0,85	0,35		
	3d	1	1	1	0,35	
	4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35

n	1	2	3	4
n'	1	2	3	3,7

Exercice 2

La famille de l'azote (Z=7) comporte dans l'ordre les éléments suivants : ${}_7\text{N}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{33}\text{As}$, ${}_{51}\text{Sb}$, ${}_{83}\text{Bi}$.

1. Donner la configuration électronique :
 - a. De l'atome de l'arsenic (As) à l'état fondamental.
 - b. D'un atome X, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'arsenic et au même groupe que l'aluminium ${}_{13}\text{Al}$.
2. Classer par ordre croissant le rayon atomique et l'énergie de la 1^{ère} ionisation des éléments suivants : ${}_7\text{N}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{33}\text{As}$, ${}_{51}\text{Sb}$, ${}_{83}\text{Bi}$.
3. Expérimentalement, on constate que la molécule N₂ est diamagnétique.
 - a. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de cette molécule en justifiant votre réponse.
 - b. Donner la configuration électronique de N₂
 - c. Calculer l'indice de liaison et la nature des liaisons de N₂.
 - d. Classer par ordre décroissant les longueurs de liaison de N₂, N₂⁻, N₂⁺ et N₂²⁻
4. Soient les anions et les composés de l'arsenic suivants :



a. Remplir le tableau ci-dessous.

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX _n E _m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
AsO_3^{3-}						
AsO_4^{3-}						
AsGa						
AsCl_3						
AsBr_2Cl_3						

b. Donner la géométrie spatiale la plus stable de AsBr_2Cl_3

Exercice 3

On réalise, à 25°C, une électrode A en plongeant une lame de platine dans une solution de sulfate ferreux FeSO_4 ($C_1=0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) et de sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($C_2=0,05 \text{ mol.l}^{-1}$).

Dans les mêmes conditions, l'électrode B est constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution d'acide perchlorique HClO_4 considéré acide fort de concentration $C_3= 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ contenant des ions Cl^- ($C_4=0,05 \text{ mol.l}^{-1}$).

Sachant que la f.e.m. de la pile constituée par ces deux électrodes est de $\Delta E=0,518 \text{ V}$ et que l'électrode B est le siège d'une réaction de réduction

1. Ecrire les demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes.
2. Calculer le potentiel d'électrode de la cathode sachant que le potentiel standard du couple $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ est $E^\circ_B = 1,39 \text{ V}$.
3. Calculer le potentiel standard de l'électrode A.
4. Calculer la constante d'équilibre K lorsque la pile est usée. Conclure
5. On reconstruit la même pile, mais dans l'électrode A on ajoute une quantité de Soude NaOH sans variation de volume. On observe l'apparition de deux précipités $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Déterminer le pH de début de précipitation de chacun de ces précipités. On donne $K_{S_1}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 4,9.10^{-17}$ et $K_{S_2}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2,6.10^{-39}$.
6. Donner l'expression du potentiel d'électrode A en fonction de K_{S_1} , K_{S_2} et du pH. Puis calculer sa valeur lorsque la molarité de la solution de soude est de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. En déduire la f.e.m de la nouvelle pile.

Contrôle de rattrapage (2010-2011)

Exercice 1

L'ion silicate a pour formule $(\text{SiO}_4)^{-m}$, où m est un entier.

- Déterminer la valeur de m sachant que cet ion est d'une grande stabilité.
- Donner la représentation de Lewis de cet ion.
- Calculer l'énergie totale de l'atome de Silicium ($Z=14$). En déduire l'énergie de la 2^{ème} ionisation de cet atome.

Electron i								
Electron j	σ_{ij}	1s	2s2p	3s3p	n	1	2	3
	1s	0,31			n'	1	2	3
	2s2p	0,85	0,35					
	3s3p	1	0,85	0,35				

Exercice 2

Les atomes de F et Cl appartiennent à la même colonne. L'électronégativité augmentant lorsqu'on se déplace de bas en haut dans la classification périodique. On donne L'électronégativité dans l'échelle de Pauling de l'atome d'hydrogène est égale à 2,2 et les énergies de liaisons des molécules ci-dessous :

Molécule	H ₂	F ₂	Cl ₂	HF	HCl
Energie liaison (kJ.mol ⁻¹)	435	155	242	566	431

- Déterminer les électronégativités selon Pauling des atomes ${}^9\text{F}$ et ${}^{17}\text{Cl}$.
- Remplir le Tableau ci-dessous.

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX_nE_m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
NO^+						
NO_2^+						
NO_2^-						
NO_3^-						

- La première raie de la série de Balmer dans le spectre de l'atome d'hydrogène a pour longueur d'onde $\lambda = 6562,8 \text{ \AA}$, calculer l'énergie d'émission correspondante (on donne $h = 6,627 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ et $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)

Exercice 3

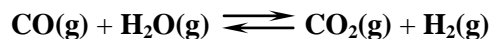
L'acétate d'argent, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$, est un sel peu soluble dans l'eau dont la constante de solubilité K_s est égale à $2 \cdot 10^{-3}$. L'acide acétique, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, est un acide faible de constante d'acidité K_a égale à $10^{-4,8}$.

- Ecrire l'équilibre de dissociation de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$.
- Déterminer la solubilité de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ et en déduire les concentrations maximales en Ag^+ et en CH_3CO_2^- dans une solution saturée de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$. On négligera dans cette question la concentration en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.
- On prépare une solution B en introduisant, sans variation de volume, 10^{-2} moles d'acétate d'argent dans 50 ml d'eau pure. La solution B est elle saturée ?
- Calculer, à l'aide de la formule d'approximation usuelle adaptée et en vérifiant vos hypothèses, le pH de la solution B.

5. Quelle est la solubilité de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ dans la solution B (Faire le calcul sans négliger $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$) ?

Exercice 4

On étudie l'équilibre :



à une température $T_1=450\text{ K}$, on introduit, dans un volume V , maintenu constant, 1 mole de vapeur d'eau et 3 moles de monoxyde de carbone.

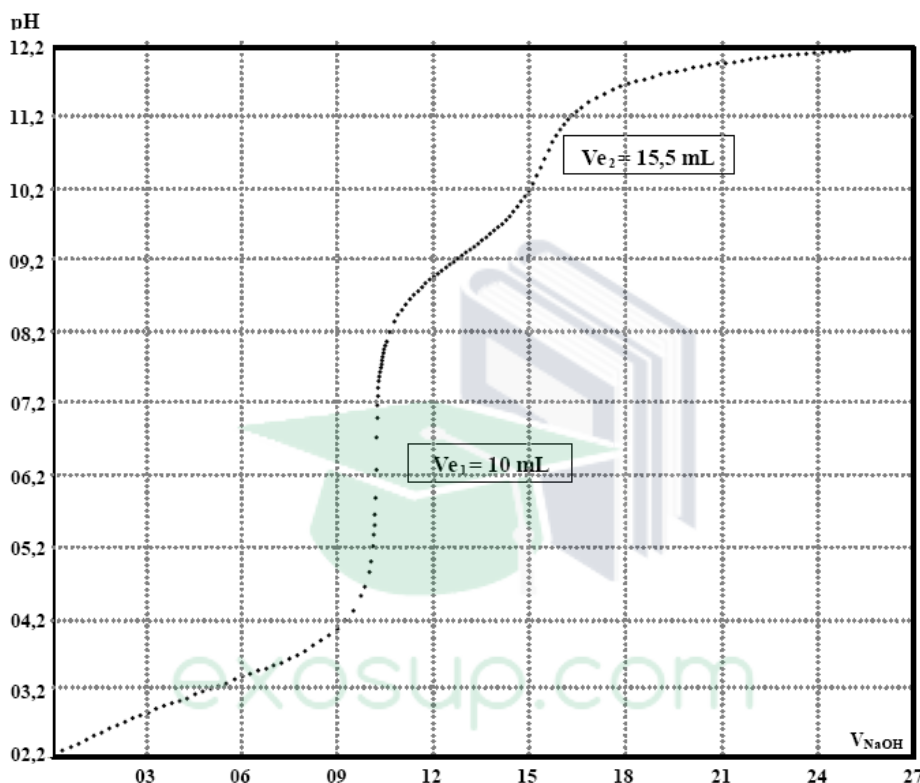
1. Avant toute réaction, la pression est de 2 bar. Calculer la pression totale P_T à l'équilibre.
2. Calculer le coefficient de dissociation α_1 à $T=450\text{ K}$ sachant que $K_{p_1} = 0,63$.
3. Calculer la constante d'équilibre K_{p_2} à $T_2 = 900\text{ K}$, sachant qu'il reste 5 % de H_2O
4. Calculer la valeur de la variation d'enthalpie ΔH en supposant qu'elle demeure constante dans l'intervalle de température $[450\text{ K}, 900\text{ K}]$ (on donne la constante des gaz parfaits est égale à $R=2\text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Contrôle 1 (2011-2012)

Exercice 1

On donne : $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ et $pK_a(HF/F^-) = 3,9$

1. Calculer le pH d'une solution d'ammoniac (NH_3) de concentration égale à $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ en appliquant la formule adéquate et en vérifiant les approximations habituelles.
2. A partir d'une solution d'ammoniac et d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de même concentration $C_B = C_A = 0,020 \text{ mol.l}^{-1}$, calculer les volumes de HCl (V_A) et de NH_3 (V_B) nécessaires à la réalisation d'une solution tampon à $pH = 9,5$ sachant que le volume total est de 100 ml .
3. Une prise d'essai de $10,0 \text{ ml}$ d'un mélange d'acide fluorhydrique (HF) et de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) est dosé par une solution de soude $C_{NaOH} = 0,045 \text{ mol.l}^{-1}$. Ce dosage est suivi par pHmétrie (voir la courbe ci-dessous). Calculer la concentration en acide fluorhydrique et en chlorure d'ammonium.



4. On dispose d'une solution (S) d'un acide AH de concentration $C_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.
 - a- Le pH de la solution (S) est égal à 2,9. L'acide AH est-il un acide fort ou faible? Justifier la réponse.
 - b- En déduire la valeur du pK_a si l'acide AH est un acide faible.
 - c- A 100 ml de la solution (S), on ajoute un volume $V_b = 15 \text{ ml}$ de la soude avec une concentration $C_b = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, calculer le pH de la solution obtenue.

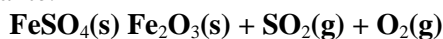
Exercice 2

Les produits de solubilité : $K_{s1}(Fe(OH)_2) = 4,9 \cdot 10^{-17}$; $K_{s2}(Fe(OH)_3) = 2,8 \cdot 10^{-39}$ à $25^\circ C$;

2. Calculer la solubilité de chaque sel ($Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$) dans l'eau.
3. A un litre d'une solution S contenant $0,100 \text{ mol}$ de sulfate de fer II ($FeSO_4$) et $0,020 \text{ mol}$ de chlorure de fer III ($FeCl_3$), on ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'hydroxyde de sodium ($NaOH$).
 - a. Déterminer le domaine du pH de précipitation d'hydroxyde de fer II ($Fe(OH)_2$) seul, ainsi que celui d'hydroxyde de fer III ($Fe(OH)_3$) seul.
 - b. Quel est le précipité qui apparaît en premier lieu lorsqu'on ajoute la soude ?
 - c. Pour quel intervalle de pH on doit maintenir la solution S pour qu'un seul précipité soit présent.

Exercice 3 : (la constante des gaz parfaits est égale à $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ atm.l.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Dans un réacteur d'un litre de volume chauffé à $T_1=928 \text{ K}$, on introduit 2 moles de sulfate de fer II. La réaction qui se produise dans ce réacteur est la suivante:



Lorsque l'équilibre est atteint, la pression totale P_1 dans le réacteur vaut 0,836 atm.

1. Calculer la constante d'équilibre relative aux pressions K_{p1} à 928 K.
2. Calculer la valeur du coefficient de dissociation α_1 .
3. Exprimer en fonction du coefficient de dissociation α_1 , le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre. En déduire leurs valeurs.
4. Calculer la constante d'équilibre K_{p2} à $T_2 = 1085 \text{ K}$, sachant que la pression totale $P_2=2,225 \text{ atm}$ et qu'il reste 90% de FeSO_4 .
5. Calculer la valeur de la variation d'enthalpie ΔH (en kJ.mol^{-1}) en supposant qu'elle demeure constante dans l'intervalle de température [928 K, 1085 K].
6. Calculer ΔG (en kJ.mol^{-1}) à $T = 1085 \text{ K}$.
7. Quel est l'effet de l'augmentation de la température sur l'équilibre
8. Quelle est l'influence de la diminution de la pression sur l'équilibre.

Contrôle 2 (2011-2012)

Exercice 1

On considère la demi-pile A composée d'une lame de platine plongeant dans 20 ml d'une solution acide contenant un mélange des ions MnO_4^{2-} ($C_1=0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) et des ions Mn^{2+} ($C_2=0,05 \text{ mol.l}^{-1}$).

On considère la demi-pile B composée d'une lame de platine plongeant dans une solution d'acide perchlorique HClO_4 considéré acide fort de concentration $C_3=0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ contenant des ions Cl^- ($C_4=0,05 \text{ mol.l}^{-1}$).

Sachant que la f.e.m. de la pile constituée par ces deux électrodes est de $\Delta E = 0,2398 \text{ V}$ et que l'électrode B est le siège d'une réaction d'oxydation.

1. Ecrire les demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes et en déduire la réaction d'oxydoréduction.
2. Calculer les potentiel d'électrode de l'anode sachant que le potentiel standard du couple $\text{ClO}_4^- / \text{Cl}^-$ est $E_B^\circ = 1,39 \text{ V}$.
3. Calculer le potentiel standard de l'électrode A (couple redox $\text{MnO}_4^{2-} / \text{Mn}^{2+}$) sachant que le pH est identique à celui de la demi-pile B.
4. Calculer la constante d'équilibre K lorsque la pile est utilisée. Conclure

Exercice 2

On donne : $R_H = 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

$C = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$

- 1- Si l'électron de l'ion B^{4+} est excité au niveau $n=3$, combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors du retour à l'état fondamental. Calculer dans chaque cas la fréquence et la longueur d'onde du photon émis.
- 2- On se propose d'étudier la raie limite de la série Paschen du spectre d'émission de l'ion He^+ , calculer cette longueur d'onde et en déduire la variation d'énergie correspondante.

Exercice 3

Le chlore est constitué de 2 isotopes stables : $^{35}_{17}\text{Cl}$ et $^{37}_{17}\text{Cl}$

1. Etablir la configuration électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental
2. À quelle période, colonne et bloc appartient-il? Citer deux autres éléments de cette famille.
3. Comment évoluent les rayons atomiques au sein de cette famille ? Justifier simplement.
4. Donner la composition en particules élémentaires des noyaux de chacun des isotopes
5. Les masses atomiques de ces deux isotopes sont respectivement 34,969 et 36,966 g mol^{-1} . Calculer à partir de ces données les abondances des deux isotopes sachant que la masse atomique moyenne du chlore est de 35,453 g mol^{-1} .

Exercice 4

Le chlore a pour numéro atomique $Z=15$

1. Quel est le nombre d'oxydation du chlore dans chaque espèce chimique suivante :

Espèce chimique	HClO	HClO_2	HClO_3	ClO_4^-
Nombre d'oxydation du chlore				

2. Soient les anions et les composés suivants :



Remplir le tableau ci-dessous.

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX _n E _m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
H <u>Cl</u> O ₃						
<u>Cl</u> O ₄ ⁻						
O <u>S</u> Cl ₂						
AsCl ₃						
O ₂ <u>S</u> Cl ₂						

On donne : Z(S) = 16 Z(O) = 8 Z(As) = 33

Exercice 5

On donne : - le tableau des constantes d'écran σ_{ij} :

Electron j	Electron i			
	σ_{ij}	1s	2s2p	3s3p
	1s	0,31		
	2s2p	0,85	0,35	
	3s3p	1	0,85	0,35

n	1	2	3	4
n'	1	2	3	3,7

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

et

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Le Fluor a pour numéro atomique Z=9

1. Calculer l'énergie de la première ionisation en eV et en J/mol.
2. Sachant que l'électronégativité du Fluor selon Mulliken est de 10,4, en déduire la valeur de l'énergie de fixation électronique du fluor.
3. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de BF avec Z(Bore) = 5.
4. Donner la configuration électronique de BF.
5. Calculer l'indice de liaison et la nature des liaisons de BF.

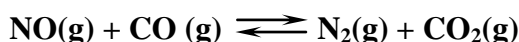
Exercice 1

On dissout 0,5 g de CH_3NH_2 et 20 g de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ dans 500 ml d'eau et on mesure le pH qui est de 9,39. On donne les masses molaires $M(\text{CH}_3\text{NH}_2)=31,06 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl})=67,52 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Déterminer le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$.
2. On ajoute 1 g de NaOH solide (masse molaire est 40 g.mol^{-1}) à la précédente solution sans variation de volume. Que devient la valeur du pH

Exercice 2

Le monoxyde d'azote (NO) et le monoxyde de carbone (CO) sont des polluants toxiques de l'air générés par les automobiles. Il a été suggéré que dans des conditions favorables, ces deux gaz pouvaient être convertis en N_2 et CO_2 (deux composants de l'air non toxiques) selon la réaction suivante :



1. Calculer la variation d'enthalpie libre de cette réaction à 25°C et à $P_0=1 \text{ atm}$, sachant que $\Delta G_{\text{CO}}^\circ = -137,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{CO}_2}^\circ = -394,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{N}_2}^\circ = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{\text{NO}}^\circ = +86,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
2. Calculer la constante d'équilibre K_p de cette réaction à 25°C et à $P_0=1 \text{ atm}$ ($R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Conclure.
3. Calculer la variation d'enthalpie de la même réaction à 25°C et à $P_0=1 \text{ atm}$ sachant que $\Delta H_{\text{CO}}^\circ = -110,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{CO}_2}^\circ = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta H_{\text{NO}}^\circ = +90,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
4. Dans une région urbaine typique, les pressions partielles des CO_2 , N_2 , NO et CO sont respectivement $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$, $0,78 \text{ atm}$, $5 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$ et $5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$. Dans quel sens la réaction évolue t-elle à 25°C ?
5. Sans faire de calcul, prévoir si la constante d'équilibre K_p à la température des gaz d'échappement sera plus élevée ou plus petite.

Exercice 3

On réalise, à 25°C , une pile qui est formée d'un premier compartiment A contenant une électrode de platine plongée dans une solution de sulfate ferreux FeSO_4 de concentration C_1 et de sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ de concentration $\text{C}_2=0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

Dans les mêmes conditions, Le second compartiment B contient une autre électrode de platine trempant dans une solution d'ions de mercure Hg^{2+} et Hg_2^{2+} , dont les concentrations molaires sont respectivement $[\text{Hg}^{2+}] = \text{C}_3 = 1 \text{ M}$ et $[\text{Hg}_2^{2+}] = \text{C}_4 = 0,01 \text{ M}$.

1. Ecrire les demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes sachant que l'électrode B est le siège d'une réaction d'oxydation.
2. Calculer les potentiel d'électrode de l'anode sachant que le potentiel standard du couple $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$ est $E_B^\circ = 0,92 \text{ V}$.
3. Calculer la concentration C_1 de la solution de sulfate ferreux FeSO_4 sachant que le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ est $E_A^\circ = 0,77 \text{ V}$ et que la f.e.m. de la pile constituée par ces deux électrodes est de $\Delta E=0,21 \text{ V}$.
4. Calculer la constante d'équilibre K lorsque la pile est usée. Conclure
5. On reconstruit la même pile, mais dans l'électrode B on ajoute une quantité de la soude (NaOH) sans variation de volume. On observe l'apparition des deux précipités $\text{Hg}(\text{OH})_2$ et $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ avec. $K_{S_1}(\text{Hg}(\text{OH})_2) = 3,981 \cdot 10^{-26}$ et $K_{S_2}(\text{Hg}_2(\text{OH})_2) = 1,995 \cdot 10^{-24}$. Donner l'expression du potentiel d'électrode B en fonction de K_{S_1} , K_{S_2} et de pH. Puis calculer sa valeur lorsque la molarité de la solution de NaOH est de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. En déduire la nouvelle f.e.m de la pile.

Exercice 4

1. Soit un atome X qui comporte dans sa représentation de Lewis 2 électrons célibataires et 2 doublets d'électrons. Cet atome X appartient à la 2^{ème} période, déterminer la configuration électronique de X. À quel colonne et bloc appartient-il ? Nommer X
2. Soit un atome Y appartenant à la colonne du Lithium (${}_3\text{Li}$) et à la période de l'hélium (${}_2\text{He}$). Déterminer son numéro atomique.
3. Soit un atome Z appartenant au même groupe que l'atome X et à la période du sodium (${}_{11}\text{Na}$). Déterminer son numéro atomique et nommer l'atome Z.
4. Donner la structure de Lewis des composés et des ions suivants :
 Y_2X_2 , Y_2ZX_4 , $\text{Z}_2\text{X}_3^{2-}$ (avec Z est l'atome centrale et une formation de la liaison Z-Z) et $\text{Z}_4\text{X}_6^{2-}$
5. Remplir le tableau ci-dessous.

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX_nE_m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
ZX_3						
Y_2X						
Y_2ZX_4						

Exercice 5

Données :

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C},$$

$$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg},$$

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js},$$

$$\epsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1},$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

$$R_H = 1,09677 \cdot 10^7$$

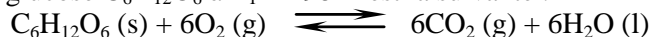
On se propose d'étudier la 1^{ère} raie de la série de Paschen du spectre d'émission d'un constituant inconnue possédant un seul électron et Z protons. La longueur d'onde caractéristique de cette transition est égale à 208,4042 nm.

1. Calculer la variation d'énergie correspondante à cette transition.
2. Déterminer le numéro atomique Z de ce constituant.
3. Calculer la longueur d'onde correspondant à cette transition pour l'ion ${}_4\text{Be}^{3+}$.
4. Calculer l'énergie de la 3^{ème} ionisation du Lithium (${}_3\text{Li}$) en J et en eV.
5. Calculer l'énergie de la transition de $n=3$ à $n=\infty$ en eV et en KJ/mol pour l'ion hydrogénoïde ${}_3\text{Li}^{2+}$. En déduire la longueur d'onde de la raie limite de la série de Balmer.

Contrôle 1 (2012-2013)

Exercice 1

La réaction de combustion du glucose $C_6H_{12}O_6$ à $T_1 = 298\text{ K}$ est la suivante :



1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de combustion de $C_6H_{12}O_6$ à $T_1 = 298\text{ K}$.
2. A $T_1 = 298\text{ K}$, les réactifs étant introduits en proportions stœchiométriques.
 - d. Exprimer la relation entre la constante d'équilibre K_{p1} et le coefficient de dissociation à l'équilibre α_1 .
 - e. On constate qu'à 298 K , il reste 60% de $C_6H_{12}O_6$ à l'équilibre. Calculer la valeur de la constante K_{p1} à cette température.
 - f. Quelle est l'influence de la diminution de la pression sur l'équilibre à $T_1 = 298\text{ K}$.
3. Calculer la variation d'enthalpie de la réaction de combustion de $C_6H_{12}O_6$ à $T = 398\text{ K}$.
4. A $T_2 = 398\text{ K}$ et à $P_2 = 2\text{ atm}$, il y'a dissociation de 90% de $C_6H_{12}O_6$
 - a. Calculer la constante d'équilibre K_{p2} à $T_2 = 398\text{ K}$, sachant que les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.
 - b. Quelle est l'influence de l'augmentation de la pression sur l'équilibre à $T_2 = 398\text{ K}$.

Données :

	$CO_2 (g)$	$H_2O (l)$	$C_6H_{12}O_6 (s)$	$O_2 (g)$	$H_2O (g)$
$\Delta H_f^\circ (kJ.mol^{-1})$	- 393,54	- 285,84	- 1273,30	0	- 241,83
$C_p (J.mol^{-1}K^{-1})$	46,70	75,30	499,25	29,40	33,60

- La chaleur latente de vaporisation de l'eau : $L_v(373\text{ K}) = 44,1\text{ kJ mol}^{-1}$
- La température de fusion de $C_6H_{12}O_6$ est de 423 K

Exercice 2

On dispose d'une solution (solution A) de chlorure d'ammonium NH_4Cl de concentration $0,1\text{ M}$. Le couple NH_4^+/NH_3 a un pK_a égal à $9,2$.

1. Calculer le pH de cette solution ainsi que la concentration de toutes les espèces présentes. On se contentera de vérifier les approximations utilisées.
2. Dédire la valeur du coefficient de dissociation de NH_4^+
3. A un volume $V_A = 20\text{ ml}$ de cette solution, on ajoute un volume V d'une solution de soude $0,05\text{ M}$. Que devient le pH de la solution A si :

1^{er} cas : $V = 10\text{ ml}$
 2^{ème} cas : $V = 100\text{ ml}$

4. Calculer la valeur du coefficient de dissociation dans chaque cas.

Exercice 3

1. Soit une solution (A) contenant des ions Fe^{2+} de concentration $0,1\text{ M}$. Sachant que le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ est de $10^{-15,1}$, donner la zone de pH pour laquelle il y a précipitation de $Fe(OH)_2$?
2. Soit une solution (B) contenant des ions Al^{3+} de concentration $0,1\text{ M}$. Sachant que le produit de solubilité de l'hydroxyde aluminium $Al(OH)_3$ est de 10^{-33} , donner la zone de pH pour laquelle il y a précipitation de $Al(OH)_3$?
3. On mélange des volumes adéquats des solutions A et B de telle sorte que les concentrations des ions Fe^{2+} et Al^{3+} soient égales à $0,1\text{ M}$ chacune. Dans quelle zone de pH peut on précipiter $Al(OH)_3$ sans précipiter $Fe(OH)_2$?

Contrôle 2 (2012-2013)

Exercice 1

On considère la demi-pile A composée d'une lame de chrome plongée dans $V_1 = 100$ ml de solution de nitrate de chrome III de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ($E_1^0(\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}) = -0,74 \text{ (V)}$).

On considère la demi-pile B composée d'un fil d'argent plongé dans $V_2 = 100$ ml de solution de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ($E_2^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = +0,80 \text{ (V)}$).

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin contenant une solution de nitrate de potassium (KNO_3).

1. Calculer les potentiels d'électrode de l'anode et de la cathode, écrire les demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes en déduire la réaction d'oxydoréduction et calculer la f.e.m de cette pile.
2. Faire le schéma de la pile avec le circuit extérieur et indiquer les polarités des électrodes.
3. Pourquoi n'a-t-on pas utilisé comme pont salin une solution de chlorure de potassium (KCl) ?
4. Calculer la constante d'équilibre K_{eq} lorsque la pile est usée. Conclure
5. Au cours du fonctionnement de la pile, la masse d'une des électrodes diminue de 80,25 mg.
 - a. Déterminer la nature de cette électrode et calculer la variation de masse de l'autre électrode.
 - b. Calculer alors les concentrations finales C_1' en ion Cr^{3+} et C_2' en ion Ag^+ ?

Données: Masses molaires : $M_{\text{Cr}} = 52 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 2

Soit X un élément du tableau périodique appartenant à la même période que le Potassium $_{19}\text{K}$ et possédant 6 électrons célibataires.

1. Donner la configuration électronique de l'élément X et en déduire son numéro atomique Z.
2. A quel groupe et bloc appartient l'atome X
3. En utilisant les règles de Slater, calculer la 1^{ère} énergie d'ionisation de l'atome X. Quelle est la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique qui permet cette ionisation ?
4. Il existe quatre isotopes naturels de X avec, entre parenthèses, leur abondance isotopique : ^{50}X (4,4 %), ^{52}X (83,8), ^{53}X (9,5 %) et ^{54}X . Calculer la masse atomique de X (en unité de masse atomique).
5. Il existe de très nombreux composés de X, parmi lesquels XO_4^{2-} , X_2O_3 , MgX_2O_4 et XSO_4 .
Déterminer l'ion de X présent dans chacun de ces quatre composés. Justifier votre réponse.

Données :

	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p
1s	0,31				
2s 2p	0,85	0,35			
3s 3p	1	0,85	0,35		
3d	1	1	1	0,35	
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35

n	1	2	3	4
n'	1	2	3	3,7

Numéro atomique : $_{1}\text{H}$ $_{8}\text{O}$ $_{12}\text{Mg}$ $_{16}\text{S}$ $_{Z}\text{X}$

Exercice 3

On considère l'ion $_{4}\text{Be}^{3+}$ dans l'état excité $n=4$. On donne : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ et $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

1. Quelles sont les transitions d'émission possibles ? Les représenter sur un schéma.
2. Calculer les longueurs d'onde (en nm) des photons associés aux transitions de la série de Balmer.
3. Quelle est la radiation de plus courte longueur d'onde associée à la série de Lyman que peut émettre l'ion $_{4}\text{Be}^{3+}$?
4. Sachant que l'électronégativité du Béryllium selon Mulliken est de 4,95, en déduire la valeur de l'énergie de fixation électronique du Béryllium
5. Soient les cations et les composés suivants :

HPBe

BeCl₂

BeSO₄

H₂SBe

Remplir le tableau ci-dessous.

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX_nE_m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
$H\text{P}\underline{B}e$						
$\underline{B}eCl_2$						
$B\text{e}\underline{S}O_4$						
$H_2\underline{S}Be$						

On donne : $Z(Cl) = 17$ $Z(S) = 16$ $Z(P) = 15$ $Z(O) = 8$ $Z(Be) = 4$ $Z(H) = 1$

Exercice 1

Le zircon est un minéral commun de composition chimique nominale ZrSiO_4 . Il est le minéral principal du zirconium.

1. Donner la structure électronique dans l'état fondamental des atomes de zirconium $_{40}\text{Zr}$ et de silicium $_{14}\text{Si}$.
2. Les charges formelles des ions dans le zircon sont : -2 pour l'oxygène, $+4$ pour le silicium et $+4$ pour le zirconium. Expliquer pourquoi ces états de valence sont favorisés.
3. Déterminer les quatre nombres quantiques des électrons de valence du zirconium.
4. Calculer l'énergie de chaque orbitale de valence de l'atome zirconium. Calculer l'énergie d'ionisation de 4 électrons de cet atome en eV et en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
5. Déterminer la période et le groupe de l'ion zirconium tétravalent Zr^{+4} .
6. Donner la représentation de Lewis des ion SiO_4^{4-} et MnO_4^- .
7. Remplir le tableau suivant :

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX_nE_m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
SiO_4^{4-}						
MnO_4^-						
ClO_3^-						

Données :

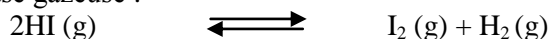
	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	5s5p
1s	0,31						
2s2p	0,85	0,35					
3s3p	1	0,85	0,35				
3d	1	1	1	0,35			
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35		
4d	1	1	1	1	1	0,35	
5s5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,35

n	1	2	3	4	5
n'	1	2	3	3,7	4,2

Numéros atomiques : 8(O) ; 14(Si) ;
17(Cl) ; 25(Mn) ; 40(Zr)
 $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice 2

On s'intéresse à la réaction en phase gazeuse :



- 1- Soit α le coefficient de dissociation de HI à l'équilibre. Donner les expressions de pressions partielles de tous les constituants en fonction de α et de la pression totale P.
- 2- Dédurre l'expression de K_p en fonction du coefficient de dissociation α .
- 3- On constate qu'à 450°C , 22% du gaz iodhydrique HI est décomposé à l'équilibre. Calculer la valeur de K_p .
- 4- Le coefficient de dissociation de HI n'est que de 13% pour une température de 500°C . La réaction de formation du gaz iodhydrique HI est-elle endo ou exothermique ? Justifier votre réponse.
- 5- On mélange dans un récipient 1 mole de I_2 , 3 moles de H_2 et 6 moles de HI à $T = 450^\circ\text{C}$.
 - a. Montrer que ce mélange n'est pas dans un état d'équilibre.
 - b. Donner alors la nouvelle composition de ce mélange à l'équilibre.

Exercice 3

Le carbonate de calcium CaCO_3 est un sel peu soluble dont le produit de solubilité à 25°C est $K_s = 4,9 \cdot 10^{-9}$.

- 1- On néglige la basicité des ions CO_3^{2-} , calculer la solubilité molaire S_1 de ce sel.
- 2- En tenant compte de la basicité des ions CO_3^{2-} , calculer à cette température, la solubilité molaire S_2 de CaCO_3 dans solution saturée de $\text{pH} = 9,95$.

On rappelle que les constantes d'acidités de H_2CO_3 et de HCO_3^- sont respectivement : $K_{a1} = 4,1 \cdot 10^{-7}$ et $K_{a2} = 4,9 \cdot 10^{-11}$.

Exercice 4

- 1- Calculer le pH d'une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 de concentration $C_0 = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.
Données : $K_{a1} = 4,1 \cdot 10^{-7}$ et $K_{a2} = 4,9 \cdot 10^{-11}$.



Contrôle 1 (2013-2014)

Exercice 1

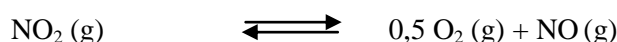
A pression atmosphérique, l'enthalpie de la réaction de combustion du méthane gazeux en présence d'oxygène à $T_1 = 1773 \text{ K}$ fournit de l'eau et du dioxyde de carbone gazeux CO_2 .

1. Quelle est l'équation de cette réaction de combustion et donner l'expression de son enthalpie ΔH_1^0 .
2. Sachant que $\Delta H_1^0 = -802,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$, déterminer l'enthalpie standard ΔH_2^0 de cette réaction à $T_2 = 398 \text{ K}$ connaissant les capacités calorifiques molaires suivantes (en $\text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$): $C_p(\text{CH}_4(\text{g})) = 35,75$; $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 35,75$; $C_p(\text{O}_2(\text{g})) = 29,38$ et $C_p(\text{CO}_2(\text{g})) = 37,13$.
3. On réalise cette combustion à $T_3 = 298 \text{ K}$. Donner la nouvelle équation de cette réaction de combustion à cette température.
4. Calculer l'enthalpie de combustion du méthane à T_3 connaissant les enthalpies de formation suivantes : $\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) = -74,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
5. Sachant que la capacité calorifique molaire de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ est $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 75,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, déduire l'enthalpie de vaporisation de l'eau.
6. On considère un ballon de volume $V = 1000 \text{ dm}^3$ de méthane pur, considéré comme gaz parfait pris à 298 K sous une pression $P_0 = 1,00 \text{ bar}$.
 - d. Calculer la quantité n de méthane contenue dans cette enceinte. On donne $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 - e. Calculer l'énergie libérée par la combustion totale de cette quantité n de méthane à $T_3 = 298 \text{ K}$ et sous la pression P_0 .

Exercice 2

A température ambiante, on introduit dans un ballon de volume invariable V , une certaine quantité n_0 du dioxyde d'azote ($\text{NO}_2(\text{g})$).

On élève la température à $T_1 = 684 \text{ K}$, l'équilibre chimique suivant s'établit :



1. Donner l'expression de la pression P_0 à l'intérieur du ballon si NO_2 ne se dissociait pas ? tous les gaz sont supposés parfaits.
2. En fait, la pression mesurée lorsque l'équilibre est établi est $P_1 = 1,2 P_0$. Calculer la valeur du coefficient de dissociation α_1 de $\text{NO}_2(\text{g})$
3. Calculer la constante d'équilibre K_{p1} à $T_1 = 684 \text{ K}$ et pour $P_1 = 1,5 \text{ atm}$
4. A température constante, quel est l'effet d'une diminution de la pression sur cet équilibre ?
5. On mesure la pression totale dans le ballon à la température $T_2 = 650 \text{ K}$, on trouve une pression $P_2 = 1,1 P_0$. Calculer la valeur de l'enthalpie de la réaction de dissociation de NO_2 en supposant qu'elle reste constante dans le domaine de température étudié.
6. A $T_2 = 650 \text{ K}$, on ajoute à l'équilibre un gaz inerte (argon par exemple). Dans quel sens se déplacera cet équilibre. Justifier votre réponse.

Exercice 3

On dispose d'une solution aqueuse d'un acide HA dont la concentration C est égale à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH de la solution est de 3,5.

1. L'acide HA est un acide fort ou faible ?
2. Que vaut son pK_a s'il est faible ?
3. Que vaut son degré de dissociation α ?

Exercice 4

- i. On dispose d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration 10^{-2} M (Solution B). Le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est égale à 9,25 à 25°C .

1. Calculer le pH de cette solution
2. Quelles sont les concentrations, exprimées en mol.l^{-1} , de toutes les espèces dissoutes ?
3. Calculer le degré de dissociation de l'ammoniac α .

- ii. On dispose d'une deuxième solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration 10^{-3}M (Solution A).
1. Calculer le pH de cette solution ainsi que les concentrations de toutes les espèces dissoutes.
 2. On dilue la solution A de telle sorte qu'on obtienne une solution C dont la concentration en acide HCl est de $7 \cdot 10^{-8}\text{M}$. Calculer le pH de la solution C
- iii. On mélange un volume $V_B = 10\text{ ml}$ de la solution B avec un volume V_A de la solution A. Calculer le pH du mélange dans les cas suivants :
- $V_A = 10\text{ ml}$**
 $V_A = 100\text{ ml}$

Contrôle 2 (2013-2014)

Exercice 1

Données :

	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p
1s	0,31				
2s 2p	0,85	0,35			
3s 3p	1	0,85	0,35		
3d	1	1	1	0,35	
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35

n	1	2	3	4
n'	1	2	3	3,7

Charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Vitesse de la lumière dans le vide $c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$

Numéro atomique : ${}_1\text{H}$ ${}_7\text{N}$ ${}_{13}\text{Al}$ ${}_{15}\text{P}$ ${}_Z\text{X}$

Soit X un élément du tableau périodique appartenant au bloc P, à la même période que le Calcium ${}_{20}\text{Ca}$ et possédant 7 électrons de valence.

- Donner la configuration électronique de l'élément X et en déduire son numéro atomique Z.
- A quel groupe appartient l'atome X.
- Il existe deux isotopes constituant l'atome X: ${}^{79}\text{X}$ (50,54% et 78,9183 g. mol^{-1}) et ${}^{81}\text{X}$ (49,46% et 80,9163 g. mol^{-1}). Déterminer sa masse atomique molaire (en unité de masse atomique).
- Soit un atome Y appartenant à la 17^{ème} colonne et à la 2^{ème} période.
 - Donner la configuration électronique de l'atome Y.
 - En utilisant les règles de Slater, calculer la valeur de la 1^{ère} énergie d'ionisation de l'atome Y.
- Les valeurs indiquées ci-dessous correspondent aux énergies d'ionisation successives de Y:

Ionisation	1 ^{ère}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	4 ^{ème}	5 ^{ème}
Ei (eV)	15,18	34,97	62,71	87,14	114,24

- Définir l'énergie de i^{ème} ionisation d'un atome.
 - L'augmentation de l'énergie d'ionisation avec la valeur de i est-elle générale pour tous les éléments du tableau périodique ? Comment peut-on l'interpréter ?
- Déterminer la longueur d'onde maximale en nm du rayonnement lumineux capable d'ioniser une première fois l'atome Y isolé.
 - Sachant que l'affinité électronique de l'atome Y est de 3,4 eV, calculer son électronégativité.
 - Il existe de très nombreux composés de X, parmi lesquels N_2X_2 , NX_3 , AlX_3 , HX et PX_5 . Remplir le tableau ci-dessous.

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX_nE_m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
N_2X_2						
NX_3						
AlX_3						
HX						
PX_5						

Exercice 2

On considère les deux atomes ${}_7\text{N}$ et ${}_8\text{O}$

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule NO.
2. Donner la configuration électronique de la molécule NO et déduire l'indice et la nature des liaisons.
3. Cette molécule est diamagnétique ou paramagnétique ? Justifier votre réponse.
4. Comparer les longueurs de liaison des molécules NO, NO^+ et NO^- et déduire la molécule la plus stable.

Espèce	Configuration électronique	Indice de Liaison	Nature de liaison
NO			
NO^+			
NO^-			

Exercice 3

On considère la demi-pile A composée d'une lame de chrome plongée dans un volume $V_1 = 100$ ml de solution de nitrate de chrome III de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ($E_1^0(\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}) = -0,74 \text{ (V)}$).

On considère la demi-pile B composée d'une lame de chrome plongée dans un volume $V_2 = 100$ ml de solution de nitrate de chrome III de concentration $C_2 = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin contenant une solution de nitrate de potassium (KNO_3).

1. Calculer les potentiels d'électrode des deux demi-piles, écrire les demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes. En déduire la réaction d'oxydoréduction et calculer la f.e.m de cette pile.
2. Faire le schéma de la pile avec le circuit extérieur et indiquer les polarités des électrodes.
3. Calculer la constante d'équilibre K_{eq} lorsque la pile est usée. Conclure
4. Au cours du fonctionnement de la pile, la masse d'une des électrodes diminue de 80,25 mg.
 - a. Déterminer la nature de cette électrode et calculer la variation de masse de l'autre électrode.
 - b. Calculer alors les concentrations finales C_1' et C_2' en ion Cr^{3+}

Données: Masses molaires : $M_{\text{Cr}} = 52 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 1

Données : $Z(C) = 6$, $R_H = 1,0967 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J/s}$, $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$, $1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
On considère l'ion hydrogénoïde C^{5+} :

- Déterminer l'énergie (en eV) de l'électron qui se trouvant à une distance de $0,795 \text{ \AA}$ du noyau (Etat 1).
- Déterminer l'énergie (en eV) de l'électron qui se trouvant à une distance de $3,18 \text{ \AA}$ du noyau (Etat 2).
- Calculer la fréquence et la longueur d'onde (en \AA) de la radiation mise en jeu lorsque l'électron transite entre l'état 1 et l'état 2.
- Calculer l'énergie d'ionisation de ce système lorsqu'il est dans l'état 2.

Exercice 2

- Donner les configurations électroniques possibles de l'atome X dont son numéro atomique $Z < 18$ et possédant deux électrons célibataires.
- Sachant que l'atome X possède des électrons de valence dans la couche L, quelles sont les configurations électroniques possibles.
- Sachant que l'atome X appartient au même groupe que le germanium (Ge : $Z=32$), trouver sa configuration électronique fondamentale et déterminer son nom.
- En appliquant le modèle de Slater, calculer pour cet atome :
 - L'énergie de la 1^{ère} ionisation.
 - L'électronégativité selon Allred-Rochow avec le rayon de covalence $R_c = 0,76 \text{ \AA}$. On rappelle l'expression de l'électronégativité selon Allred-Rochow : $\chi = 0,359 \frac{Z^*}{R_c^2} + 0,744$.
- On considère la molécule XO ($Z(O) = 8$)
 - Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule XO.
 - Donner la configuration électronique de la molécule XO et déduire l'indice et la nature des liaisons.

Donnée

	1s	2s 2p	3s 3p
1s	0,31		
2s 2p	0,85	0,35	
3s 3p	1	0,85	0,35

Exercice 3

Soit α le coefficient de dissociation du sulfure d'hydrogène H_2S selon la réaction suivante :



- A la température $T_1 = 1065^\circ\text{C}$, les enthalpies standards de formation de $H_2S_{(g)}$ est égale $-20,6 \text{ KJ/mol}$ alors que celle de $S_{2(g)}$ est égale à $135,8 \text{ KJ/mol}$, calculer l'enthalpie standard de cette réaction dans le sens direct.
- Donner l'expression des pressions partielles des gaz présents à l'équilibre et déduire l'expression de K_p en fonction de α et de la pression totale P.
- Sachant qu'à la température T_1 et sous la pression $P = 1 \text{ atm}$, l'analyse du mélange à l'équilibre montre qu'il reste 65% de H_2S . Calculer la valeur de K_{p_1} à la température $T_1 = 1065^\circ\text{C}$ et à $P_1 = 1 \text{ atm}$.
- Quel est l'effet d'une diminution de la pression totale sur cet équilibre ? Justifier
- Quel est l'effet d'une augmentation de la température à pression constante sur cet équilibre ? Justifier
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_{p_2} à la température $T_2 = 1200^\circ\text{C}$ en admettant que l'enthalpie de réaction reste constante dans l'intervalle étudiée. **On donne $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.**

Exercice 4

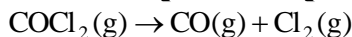
- On dissout une masse $m = 1,07 \text{ g}$ de chlorure d'ammonium NH_4Cl ($M = 53,49 \text{ g/mol}$) dans $0,5 \text{ litre}$ d'eau (solution A). Calculer le pH de la solution A, les concentrations de toutes les espèces en solution ainsi que le coefficient de dissociation α_1 de NH_4^+ . $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 4,74$.
- On prépare une solution B en mélangeant un volume $V_1 = 50 \text{ ml}$ de la solution A et un volume $V_2 = 5 \text{ ml}$ d'une solution de soude de concentration $C_2 = 10^{-1} \text{ M}$.
 - Quel est le pH de la solution B ?
 - Calculer le nouveau coefficient de dissociation α_2 de NH_4^+
- Quel est le pH d'une solution C obtenue en mélangeant un volume $V_1 = 50 \text{ ml}$ de la solution A et un volume $V_2 = 20 \text{ ml}$ d'une solution de soude de concentration $C_2 = 10^{-1} \text{ M}$. En déduire le coefficient de dissociation α_3 de NH_4^+

Corrections des Contrôles et Rattrapages

Correction du Contrôle 1 (2007-2008)

Exercice 1

Calcul de l'enthalpie standard de réaction de décomposition de phosgène COCl_2 à 298 K :



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{COCl}_2)$$

$$\Delta H_R^\circ = -26,40 + 53,30 = 26,90 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice 2

Calcul des constantes d'équilibre K_p de la dissociation aux températures indiquées ainsi que l'enthalpie de réaction :



$$\begin{array}{cccc} n_o & & n_o & \\ n_o(1-\alpha_1) & n_o\alpha_1 & n_o\alpha_1 & n_o(1+\alpha_1) \end{array}$$

Calcul de K_{p1}

$$K_{p1} = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1^2} \cdot P = 0,3076$$

Calcul de K_{p2}

$$K_{p2} = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2^2} \cdot P = 1,7778$$

Calcul de ΔH

D'après la loi de Van't Hoff on a :

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = 17,360 \text{ kcal}$$

Exercice 3

1. Calcul du pH de la solution B'.

Conservation de charge : $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

Conservation de matière : $[\text{Na}^+] = C_{B'}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C_{B'}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-C_{B'} + \sqrt{C_{B'}^2 + 4K_e}}{2} = 8,198 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 7,086$$

2. Calcul du pH de la solution C. On donne $\text{pK}_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,7$



Donc il s'agit d'une solution tampon

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \text{pK}_a + \log \frac{C_B V_B}{2C_A V_B - C_B V_B} \text{ or } C_A = C_B = 0,01\text{M} \text{ donc } \text{pH} = \text{pK}_a = 4,7$$

Exercice 4

Calcul des volumes V_A et V_B de solutions molaires d'acide acétique et de soude qu'il faut mélanger pour préparer un litre d'une solution de $pH = 7$.

On a :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C_B V_B \cdot 10^{-pH}}{C_A V_A - C_B V_B} = \frac{V_B \cdot 10^{-pH}}{V_A - V_B}$$

Or $V_A + V_B = 1000$ ml donc $V_B = 1000 - V_A$

$$K_a = \frac{(1000 - V_A) \cdot 10^{-pH}}{2V_A - 1000} \Rightarrow V_A = \frac{1000 \cdot (K_a + 10^{-pH})}{(2K_a + 10^{-pH})}$$

$$V_A = 501,4 \text{ ml}$$

$$V_B = 498,6 \text{ ml}$$

Exercice 5

Calcul du produit de solubilité K_s du sulfate de plomb.

On a que le f.e.m ΔE :

$$\Delta E = E_C - E_A = E_{Pb}^o - \frac{0,06}{2} \log[Pb_1^{2+}] - E_{Pb}^o - \frac{0,06}{2} \log[Pb_2^{2+}] = 0,03 \cdot \log \left[\frac{Pb_1^{2+}}{Pb_2^{2+}} \right]$$

Or $[Pb^{2+}] = 1 \text{ M}$

$$[Pb_2^{2+}] = 10^{\frac{-\Delta E}{0,03}} = 2,712 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

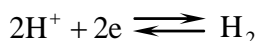
Calcul de K_s

$$K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 2,712 \cdot 10^{-8}$$

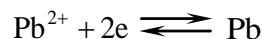
Exercice 6

1. Calcul de la f.e.m de cette pile sachant que l'électrode à hydrogène plonge dans 10 ml d'une solution de HCl (0,1M) et l'équation de la réaction quand cette pile fonctionne.

Calcul du potentiel de chaque électrode



$$E_{H^+} = 0,03 \cdot \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = -0,06 \text{ V}$$

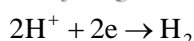


$$E_{Pb} = E_{Pb}^o + 0,03 \cdot \log[Pb^{2+}] = -0,186 \text{ V}$$

On a :

$$E_{H^+} = -0,06 > E_{Pb} = -0,186$$

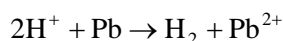
Donc l'électrode à hydrogène est la cathode et l'électrode de plomb est l'anode



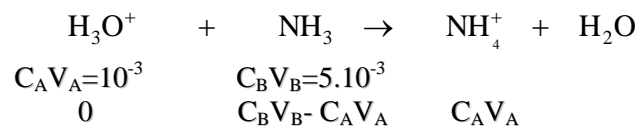
Calcul de f.e.m

$$\Delta E = E_C - E_A = E_{H^+} - E_{Pb} = 0,126 \text{ V}$$

L'équation de la réaction :



2. Calcul la f.e.m.



Après le mélange on obtient une solution qui contient au même temps la base faible et son acide conjugué, donc la solution finale est une solution tampon.

Calcul de pH

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left[\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+} \right] = \text{pKa} + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A} = \text{pKa} + \log 4 = 9,80$$

Calcul du potentiel de chaque électrode

$$\begin{array}{ll} 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 & \text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} \\ E_{\text{H}^+} = 0,03 \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = 0,03 \cdot \log \frac{10^{-2\text{pH}}}{P_{\text{H}_2}} = -0,294 \text{ V} & E_{\text{Pb}} = E_{\text{Pb}}^0 + 0,03 \cdot \log [\text{Pb}^{2+}] = -0,186 \text{ V} \end{array}$$

Calcul de f.e.m

$$\Delta E = E_C - E_A = E_{\text{Pb}} - E_{\text{H}^+} = 0,108 \text{ V}$$

Exercice 1

1. **La configuration électronique de cet atome. Détermination du nombre d'électrons de valence du Fe. Déduction du groupe et de la période des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .**

La configuration électronique de l'atome du fer :

$$\underline{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2}$$

Le nombre des électrons de valence est de **8**

Le groupe : **VIII_B ou 8^{ème} colonne**

La période : **IV**

2. **Détermination de n, l et m des électrons de la couche de valence de l'atome Fe.**

La couche de valence est celle qui possède le nombre quantique principal le plus élevé donc dans la cas de l'atome du fer est la sous couche **4s**

Sur la sous-couche 4s il y'a 2 électrons

Electron	n	l	m	m _s
e ₁	4	0	0	$+\frac{1}{2}$
e ₂	4	0	0	$-\frac{1}{2}$

3. **Calcul de l'énergie de l'orbitale de l'atome Fe possédant le nombre quantique secondaire le plus élevé.**

L'orbitale qui possède le nombre quantique secondaire le plus élevé est l'orbitale 3d

Calcul de E_{3d}

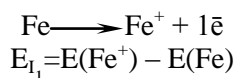
$$E_{3d} = -13,6 \frac{Z_{3d}^{*2}}{3^2}$$

$$\text{or } Z_{3d}^* = 26 - (5 \times 0,35 + 18 \times 1) = 6,25$$

$$E_{3d} = -13,6 \frac{6,25^2}{9} = -59,028 \text{ (eV)}$$

4. **Calcul de l'énergie de la première ionisation du fer en eV et de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique qui permet cette ionisation**

Calcul de E_{I_1}



$$\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$$

$$\text{Fe}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^1$$

$$E_{I_1} = E_{4s}(\text{Fe}^+) - 2E_{4s}(\text{Fe})$$

$$E_{I_1} = -13,6 \frac{(26 - (14 \times 0,85 + 10))^2}{3,7^2} + 2 \times 13,6 \frac{(26 - (0,35 + 14 \times 0,85 + 10))^2}{3,7^2}$$

$$\underline{E_{I_1} = 11,2406 \text{ (eV)}}$$

Calcul de la longueur d'onde permettant cette ionisation

$$E_{I_1} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\text{donc } \lambda = \frac{hc}{E_{I_1}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{11,2406 \times 1,602 \cdot 10^{-19}}$$

$$\lambda = 1,1039 \cdot 10^{-7} \text{ (m)} = 110,39 \text{ (nm)}$$

5. Parmi les éléments ci-dessous quels sont ceux qui ont les mêmes propriétés physicochimiques que l'atome du Fe ?



On sait que les éléments qui possèdent les mêmes propriétés physicochimiques ce sont des éléments qui appartiennent au même groupe or l'atome du fer appartient au groupe VIII_B (8^{ème} colonne). De plus, la 9^{ème} et la 10^{ème} colonnes appartiennent aussi au groupe VIII_B.

Elément	Configuration électronique	Groupe
${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2 2s^2 2p^6$	VIII _A ou 18 ^{ème} colonne
${}_{17}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	VII _A ou 17 ^{ème} colonne
${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	VI _B ou 6 ^{ème} colonne
${}_{26}\text{Fe}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	VIII _B ou 8 ^{ème} colonne
${}_{27}\text{Co}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	VIII _B ou 9 ^{ème} colonne
${}_{44}\text{Ru}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^6 5s^2$	VIII _B ou 8 ^{ème} colonne

Les éléments qui ont les mêmes propriétés physicochimiques que l'atome du Fe sont le cobalt et le ruthénium

6. Détermination de l'affinité électronique.

On sait que
$$\chi_{Fe}^M = \frac{E_{I_1} + AE}{2}$$

donc
$$AE = 2 \times \chi_{Fe}^M - E_{I_1}$$

$AE = 2,2594 \text{ (eV)}$

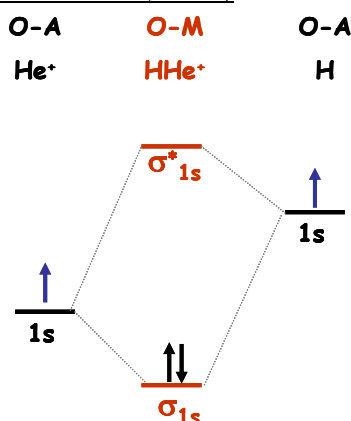
Exercice 2

- 1- Détermination du numéro atomique, de la configuration électronique et de l'énergie totale de l'atome X et du cation Y⁺.

Espèce	Z	La configuration électronique	Energie Total (eV)
X	1	$1s^1$	- 13,6
Y ⁺	2	$1s^1$	- 54,4

- 2- Construction du diagramme d'orbitales moléculaires pour l'ion XY⁺, déduction la configuration électronique, de l'indice de liaison et du magnétisme de cet ion.

Diagramme d'orbitales moléculaires de XY⁺ (HHe⁺)



La configuration électronique : σ_{1s}^2

L'indice de liaison : OL = 1

HHe⁺ est un ion diamagnétique

3- L'ion XY^- peut-il exister ? (Justifier votre réponse)

La configuration électronique de XY^- est : $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$

L'indice de liaison de XY^- est : $OL = 0$, donc l'ion XY^- n'existe pas.

4- Calcul pour l'atome X la longueur d'onde (en nm) de la 1^{ère} raie de la série de Lyman.

D'après Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Série de Lyman : $p = 1$

1^{ère} raie : $n = 2$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R_H$$

$$\lambda = \frac{4}{3R_H} = 1,21502 \cdot 10^{-7} (m) = 121,502 (nm)$$

5- Calcul de la fréquence en Hz pour la même transition dans le cas de l'ion Y^+ .

Pour ${}_2He^+$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \times 2^2 \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 3 \times R_H$$

$$\lambda = \frac{1}{3 \times R_H}$$

$$\lambda = 3,03756 \cdot 10^{-8} (m) = 30,3756 (nm)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\nu = 9,876 \cdot 10^{15} (Hz)$$

6- La différence de potentiel V doit-on appliquer à un électron pour que l'onde qui lui est associée possède une longueur de 66 Å

$$E_p = qV = \frac{hc}{\lambda}$$

$$V = \frac{hc}{e\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{1,602 \cdot 10^{-19} \times 66 \cdot 10^{-10}} = 188,004 (Volt)$$

Exercice 3

1. Prédire la géométrie des molécules et des ions suivants en précisant aussi les schémas de Lewis pour chacun (l'atome central est souligné) : $H_2\text{CO}$; PCl_6^- ; IO_3^- ; CO_2 .

Espèce	Théorie de Lewis	n+m	Type de molécule	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle
$H_2\text{CO}$	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	3	AX_3	Triangulaire	Triangulaire
PCl_6^-	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} - \text{P} - \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	6	AX_6	Octaédrique	Octaédrique
IO_3^-	$\begin{array}{c} \text{O} = \text{I} = \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	4	AX_3E	Tétraédrique	Pyramidale à base triangulaire
CO_2	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	2	AX_2	Linéaire	Linéaire

2. Indiquer pour ces 4 espèces l'état d'hybridation de l'atome central.

Espèce	Théorie de Lewis	Etat d'hybridation
H_2CO	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	sp^2
PCl_6^-	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} - \text{P} - \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	sp^3d^2
IO_3^-	$\begin{array}{c} \text{O} = \text{I} = \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	sp^3
CO_2	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	sp

3. Le nombre d'oxydation de l'atome central de l'ion IO_3^-

Le nombre d'oxydation de l'iode I

$$x + (-2) \times 3 = -1 \text{ donc } \underline{x = +7}$$

4. Soit la molécule SOCl_2 , spécification de l'atome central et détermination de son état d'hybridation. Cette molécule est elle polaire ou apolaire ?.

On sait que l'atome central est un atome qui peut faire plusieurs liaisons et aussi un atome électropositif. Pour SOCl_2 l'atome central est le soufre S ($\chi_{\text{S}} < \chi_{\text{O}} < \chi_{\text{Cl}}$).

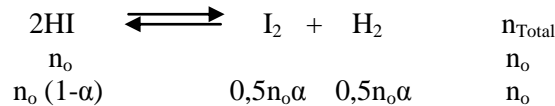
Espèce	Théorie de Lewis	Etat d'hybridation
Cl_2SO	$\begin{array}{c} \text{Cl} - \text{S} = \text{O} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Sp^3

La molécule SO est polaire car le moment dipolaire est différent de 0.

Correction du rattrapage (2007-2008)

Exercice 1

la réaction en phase gazeuse :



1- Les expressions de pressions partielles de tous les constituants en fonction de α et de la pression totale P.

$$P_{\text{HI}} = \frac{n_o(1-\alpha)}{n_o} \cdot P = (1-\alpha) \cdot P$$

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = \frac{0,5n_o\alpha}{n_o} \cdot P = 0,5\alpha \cdot P$$

2- L'expression de la constante d'équilibre relative aux pressions partielles K_p en fonction du coefficient de dissociation α .

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{(0,5\alpha)^2}{(1-\alpha)^2} = \left(\frac{0,5\alpha}{1-\alpha} \right)^2$$

3- Calcul de la valeur de la constante K_p à $T = 450^\circ\text{C}$ et pour $\alpha = 22\%$.

$$K_p = \left(\frac{0,5\alpha}{1-\alpha} \right)^2 = 1,989 \cdot 10^{-2}$$

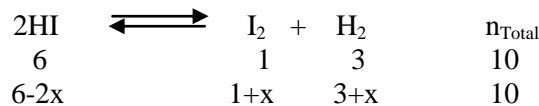
4- On mélange dans un récipient 1 mole de I_2 , 3 moles de H_2 et 6 moles de HI . Montrer que ce mélange n'est pas dans un état d'équilibre.

Calcul du rapport Q :

$$Q = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2} = 0,5 \neq K_p = 1,989 \cdot 10^{-2}$$

Donc le mélange n'est pas dans un état d'équilibre.

5- La nouvelle composition de ce mélange à l'équilibre.



$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{(1+x)(3+x)}{(6-2x)^2} = \frac{x^2 + 4x + 3}{4x^2 - 24x + 36} \Rightarrow (4K_p - 1)x^2 - (24K_p + 4)x + 36K_p - 3 = 0$$

$$x = \frac{24K_p + 4 - \sqrt{(24K_p + 4)^2 - 4(4K_p - 1)(36K_p - 3)}}{2(4K_p - 1)}$$

$$x_1 = -0,57907$$

et

$$x_2 = -4,28522$$

Une de ces deux racines est physiquement inacceptable. Il faut en effet rejeter la racine $x_2 = -4,28522$. En effet, cette racine nous conduirait à une quantité de matière de H_2 et I_2 à l'équilibre, négative :

$$n(\text{H}_2) = -1,2852 \text{ mol et } n(\text{I}_2) = -3,2852 \text{ mol}$$

ce qui n'est bien sûr pas possible. La racine physiquement acceptable est donc $x_1 = -0,57907$, qui nous fournit les quantités de matière suivantes à l'équilibre

$$n_{\text{HI}} = 6 - 2x = 7,1581 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = 3 + x = 2,4209 \text{ mol}$$

$$n_{\text{I}_2} = 1 + x = 0,4209 \text{ mol}$$

Vérification :

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{(1+x)(3+x)}{(6-2x)^2} = \frac{2,4209 \cdot 0,4209}{7,1581^2} = 1,989 \cdot 10^{-2}$$

- 6- Le coefficient de dissociation de HI n'est que de 13% pour une température de 500°C. La réaction de formation du gaz iodhydrique HI est-elle endo- ou exothermique ? Justifier votre réponse.

On a qu'à 450°C le coefficient de dissociation de HI est de 22% par contre à 500°C il est de 13% ceci explique qu'une augmentation de la température déplace l'équilibre vers le sens indirect (sens de formation de HI). Or on sait que d'après la loi de Le Chatelier qu'une augmentation de la température déplace l'équilibre vers le sens endothermique.

On conclut donc que la réaction de formation du gaz iodhydrique HI est endothermique

Exercice 2

On considère une solution aqueuse de concentration C en acide cyanhydrique HCN [pKa = 9,14].

- 1- Calcul les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution pour C = 10⁻¹ M.

Détermination du pH

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C) = 5,07 \quad \text{Vérification des approximations} \quad \text{pH} < 6,5 \quad \frac{K_a}{C} = 7,24 \cdot 10^{-9} < 10^{-2}$$

Calcul des concentrations de toutes les espèces

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-\text{pH}} = 8,511 \cdot 10^{-6} \text{ M} \\ [\text{OH}^-] &= \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,175 \cdot 10^{-9} \text{ M} \\ [\text{CN}^-] &= [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,511 \cdot 10^{-6} \text{ M} \\ K_a &= \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow [\text{HCN}] = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = 0,1 \text{ M} \end{aligned}$$

- 2- Recalcul toutes ces concentrations dans le cas où C = 10⁻⁵ M.

Détermination du pH

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C) = 7,07 \quad \text{Vérification des approximations} \quad \text{pH} > 6,5 \quad \frac{K_a}{C} = 7,24 \cdot 10^5 > 10^{-2}$$

La 1^{ère} approximation n'est pas valable.

Conservation de charge

$$[\text{CN}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{CN}^-] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{CN}^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Conservation de matière

$$[\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = C \Rightarrow [\text{HCN}] = C \text{ car la 2^{ème} approximation est valable}$$

La constante d'acidité

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e}{C} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C + K_e} = 1,313 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,88$$

Calcul des concentrations de toutes les espèces

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 1,313 \cdot 10^{-7} \text{ M} \\ [\text{OH}^-] &= \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 7,615 \cdot 10^{-8} \text{ M} \\ [\text{CN}^-] &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 5,517 \cdot 10^{-8} \text{ M} \\ K_a &= \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow [\text{HCN}] = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

Exercice 3

1- La relation qui permet de relier la longueur d'onde λ de l'onde stationnaire ainsi obtenue au rayon r de l'orbite circulaire.

D'après le 3^{ème} postulat de Bohr on a :
$$m.V.r = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow \frac{h}{mv} = \frac{2\pi.r}{n}$$

D'après Louis De Broglie :
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Donc on conclut que :
$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{2\pi.r}{n} \Rightarrow 2\pi.r = n.\lambda$$

2- Calcul de la longueur λ de l'onde associée. (On donne : $\pi = 3,15$; $2\pi = 6,3$; $3\pi = 9,4$).

La première orbite de l'atome correspond à $n = 1$ et $r = 0,529 \text{ \AA}$

$$n\lambda = 2\pi.r \Rightarrow \lambda = 3,3327 \text{ \AA}$$

3- Calcul de la longueur d'onde de radiation émise lors de la transition électronique du premier état excité vers l'état fondamental.

L'état fondamental correspond à $n = 1$

1^{ère} état excité $n = 2$ donc on a une émission de $n = 2$ vers $n = 1$

$$\Delta E = -h\nu = -\frac{hc}{\lambda} = -13,6 * 1,602.10^{-19} \left(1 - \frac{1}{2^2}\right)$$

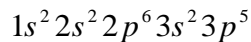
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{13,6 * 1,602.10^{-19}}{hc} \left(1 - \frac{1}{2^2}\right) = 8220344,099$$

$$\lambda = 1,2165.10^{-7} \text{ m} = 121,65 \text{ nm}$$

Exercice 4

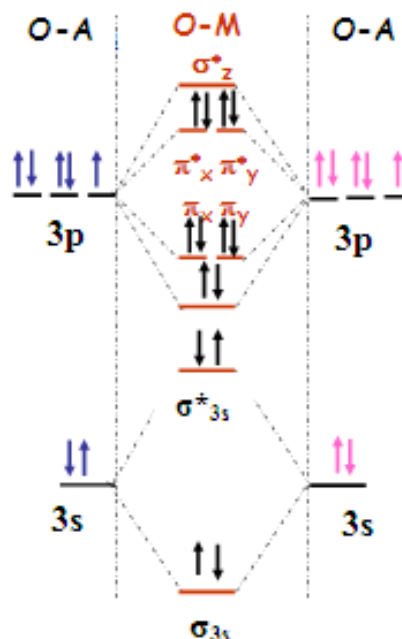
1- Le formalisme des cases quantiques pour la couche de valence, la configuration électronique de l'atome de chlore dans l'état fondamental ($Z_{Cl} = 17$).

La configuration électronique de l'atome de chlore

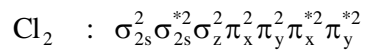


2-

Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (O.M.) de Cl



La configuration électronique de la couche de valence de la molécule Cl₂



3-

Calcul de l'indice de liaison de Cl₂:

$$N_2 = \frac{8-6}{2} = 1$$

Remplissage du tableau :

On sait que plus l'indice de liaison augmente plus l'énergie de dissociation de la liaison augmente, plus la distance interatomique (longueur de liaison) diminue et plus la stabilité de la molécule augmente.

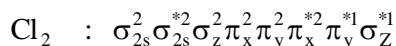
Molécule X ₂	Indice de liaison N _l	Distance X-X (Å)	Energie de dissociation de la liaison (kJ mol ⁻¹)
Cl ₂	1	1,99	280
C ₂	2	1,31	600

4- Laquelle de ces 2 molécules est la plus stable ? Pourquoi ?

La molécule la plus stable est celle qui possède l'indice de liaison le plus élevé. Donc C₂ est plus stable que Cl₂.

5- Explication pourquoi le passage de la configuration fondamentale à la première configuration excitée de la molécule Cl₂ s'accompagne d'un allongement de la liaison Cl-Cl qui passe de 199 pm à 247 pm.

La première configuration excitée de la molécule Cl₂ est celle qui correspond au passage d'un électron de π* à σ_z^{*}, c'est un passage moins énergétique



Le passage d'un électron sur une orbitale très antiliante déstabilise la molécule, d'où un allongement de la liaison

6- Remplissage du tableau

Fonction d'onde	Orbitale	Nombre quantique principal n	Nombre quantique secondaire l	Nombre quantique magnétique m _l
$\psi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{24\pi}} \left(\frac{1}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_o} \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \cos\theta$	3p _z	3	1	0
$\psi = \frac{1}{2\sqrt{8\pi}} \left(\frac{1}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_o}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right)$	3s	3	0	0
$\psi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{24\pi}} \left(\frac{1}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_o} \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \sin\theta \sin\varphi$	3p _y	3	1	1
$\psi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{24\pi}} \left(\frac{1}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_o} \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \sin\theta \cos\varphi$	3p _x	3	1	-1

Exercice 1

1. Définition de l'expression de l'état standard.

Etat Standard : état de référence d'un constituant physico-chimique pris sous pression $P=1$ bar
Quelques exemples : gaz, phase condensée, élément chimique

2. Calcul de l'enthalpie standard de la réaction à $T_2 = 400$ K. On calcule la valeur de la constante d'équilibre $K_{p_2} = K_p(400)$ à cette température : $K_{p_2} = 0,245$.

Calcul de ΔH_{298}°

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H(C_2H_5OH) - \Delta H(C_2H_4) - \Delta H(H_2O)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -45,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

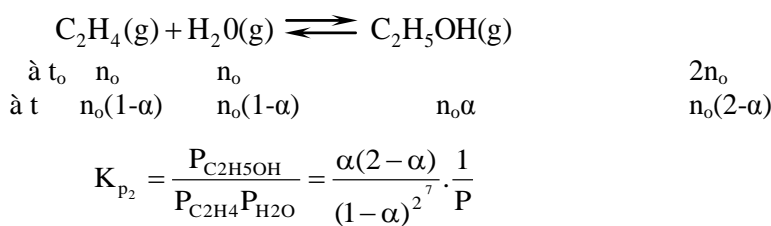
Calcul de ΔH_{400}°

$$\Delta H_{400}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{400} \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{400} [C_p(C_2H_5OH) - C_p(C_2H_4) - C_p(H_2O)] dT$$

$$\Delta H_{400}^\circ = -45,8 - 11,8 \cdot 10^{-3} \cdot (400 - 298) = -47 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3.

c. Exprimer la relation entre la constante d'équilibre K_{p_2} , le coefficient de dissociation à l'équilibre α_2 et la pression totale P_2 .



d. Calcul de α_2 à $T_2 = 400$ K, sous $P_2 = 1,00$ bar.

$$(K_{p_2} + 1)\alpha_2^2 - (2K_{p_2} + 2)\alpha_2 + K_{p_2} = 0$$

$$\alpha_1 = \frac{(2K_{p_2} + 2) \pm \sqrt{(2K_{p_2} + 2)^2 - 4(K_{p_2} + 1)K_{p_2}}}{2(K_{p_2} + 1)}$$

$$\alpha_{eq} = 10,38\%$$

4. Sachant que $\Delta H = -42,294 - 1,18 \cdot 10^{-2} T$ (kJ), calcul de la constante d'équilibre K_{p_1} à $T=298$ K, puis en déduction de α_1 .

On utilisant la loi de Van't Hoff

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{1}{R} \int_{298}^{400} \frac{42,294 \cdot 10^3 + 11,8 \cdot T}{T^2} dT$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{1}{R} \int_{298}^{400} \left(\frac{42,294 \cdot 10^3}{T^2} + \frac{11,8}{T} \right) dT \Rightarrow \ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{1}{R} \left[42,294 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + 11,8 \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \right]$$

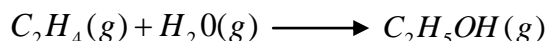
$$K_{p_1} = K_{p_2} e^{\left(\frac{1}{R} \left[42,294 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + 11,8 \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \right] \right)}$$

$$K_{p_1} = 28,914$$

$$\alpha_1 = \frac{(2K_{p_1} + 2) \pm \sqrt{(2K_{p_1} + 2)^2 - 4(K_{p_1} + 1)K_{p_1}}}{2(K_{p_1} + 1)} = 81,72\%$$

5. L'influence de la température sur l'équilibre.

Une diminution de la température de 400°C à 298°C déplace l'équilibre vers le sens exothermique (sens indirect)



Exercice 2

1. Calcul du pH de la solution obtenue en mélangeant 50,0 ml d'acide hippurique 0,2 M avec 50,0 ml d'acide cyanhydrique 0,2 M

Les deux acides sont des acides monoprotiques faibles.

Comme $pK_a(\text{acide hippurique}) < pK_a(\text{acide cyanhydrique})$, on conclut que l'acide hippurique est plus fort que l'acide cyanhydrique donc le pH du mélange est celui de l'acide hippurique.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a) \quad \text{avec} \quad C_a = \frac{0,2 \cdot 50}{100} = 0,1 \text{ M}$$

$$pH = \frac{1}{2}(3,6 - \log 0,1) = 2,3$$

Vérification des approximations

$$pH < 6,5 \Rightarrow [H_3O]^+ \gg [OH]^-$$

$$\frac{K_a}{C_a} = 2,5 \cdot 10^{-3} < 10^{-2} \Rightarrow [RCOOH] \gg [RCOO]^-$$

2. Calcul pH de la solution obtenue en mélangeant 50,0 ml d'hippurate de sodium, RCOONa, 0,2 M avec 50,0 ml de cyanure de potassium, KCN, 0,2 M ?

Les deux solutions sont des solutions de bases faibles.

Le cyanure est toutefois une base plus forte que l'hippurate ($pK_{a2} > pK_{a1}$). Le pH sera donc imposé par KCN.

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b) \quad \text{avec} \quad C_b = \frac{0,2 \cdot 50}{100} = 0,1 \text{ M}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(9,3 - \log 0,1) = 11,15$$

Vérification des approximations

$$pH > 7,5 \Rightarrow [H_3O]^+ \ll [OH]^-$$

$$\frac{K_e}{K_a C_b} = 1,995 \cdot 10^{-4} < 10^{-2} \Rightarrow [RCOOH] \ll [RCOO]^-$$

3. Calcul du pH de la solution obtenue en mélangeant 50,0 ml d'hippurate de sodium, RCOONa, 0,2 M avec 50,0 ml d'acide cyanhydrique 0,2 M.

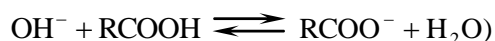
On a affaire ici à un mélange équimolaire d'un acide et d'une base faibles appartenant à des couples différents. Le pH de la solution peut être estimé à partir de la relation approchée :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 6,45$$

4. Calcul du pH de la solution obtenue en ajoutant à la solution de la question précédente $2,0 \cdot 10^{-2}$ moles de soude, NaOH.

Lors du mélange et avant toute réaction, les espèces chimiques principales en solution sont OH^- , Na^+ , $RCOOH$, CN^- et H_2O . L'acide hippurique étant très faiblement dissocié et CN^- étant une base relativement forte, les espèces HCN et $RCOO^-$ sont négligeables.

La réaction de neutralisation est :



est pratiquement complète. La solution finale contient donc 10^{-2} mole de OH^- et 10^{-2} mole de $RCOO^-$. Le pH de la solution est imposé par la base forte et est donc :

$$pH = 14 + \log C_b = 14 + \log \frac{10^{-2}}{100 \cdot 10^{-3}} = 13$$

Exercice 3

1. Calcul de la concentration $[H^+]$ et du pH de la solution obtenue

Dans la solution il y'a un mélange de deux acides, un acide fort ($HClO_4$) et un diacide faible (H_2S), donc le pH est celui de l'acide fort.

$$pH = -\log[HClO_4] = 2,523$$

Détermination de la concentration de $[H^+]$

$$[H^+] = 10^{-pH} = 3.10^{-3} \text{ M}$$

la concentration en ions sulfure S^{2-} de la solution

On sait que :

$$K_{a1} * K_{a2} = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{K_{a1} * K_{a2} * [H_2S]}{[H^+]^2} = 2,2.10^{-19} \text{ M}$$

2. Quel(s) ion(s) va (vont) précipiter sous forme de sulfure ?

Calcul des produits $[Mn^{2+}][S^{2-}]$ et $[Cu^{2+}][S^{2-}]$

$$\begin{aligned} [Mn^{2+}][S^{2-}] &= 4,4.10^{-23} < K_{s1} \\ [Cu^{2+}][S^{2-}] &= 4,4.10^{-23} > K_{s2} \end{aligned}$$

Donc il y'aura la précipitation de CuS et la solubilisation de MnS

3. Calcul des concentrations de Mn^{2+} et Cu^{2+} en solution à l'équilibre

- Pour Mn^{2+} :

Comme il y'a la solubilisation de MnS , donc la concentration à l'équilibre de Mn^{2+} est la même que celle prise initialement :

$$[Mn^{2+}] = 2.10^{-4} \text{ M}$$

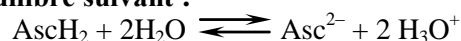
- Pour Cu^{2+} :

Comme il y'a la précipitation de CuS , donc la concentration à l'équilibre de Cu^{2+} est différente par rapport à celle prise initialement.

$$K_{s2} = [Cu^{2+}][S^{2-}] \Rightarrow [Cu^{2+}] = \frac{K_{s2}}{[S^{2-}]} = 4,09.10^{-17} \text{ M}$$

Exercice 4

1. Calcul de la constante de l'équilibre suivant :



$$K_e = \frac{[AsC^{2-}][H_3O^+]^2}{[AsCH_2]} = K_{a1} * K_{a2} \Rightarrow K_e = 1,82.10^{-16} \text{ M}$$

2. Calcul de la masse d'acide ascorbique

Calcul de la concentration de l'acide ascorbique C:

Comme $K_{a2} = 2,69.10^{-12}$ est très faible devant $K_{a1} = 6,76.10^{-5}$ donc la 2^{ème} acidité est négligeable. D'où le pH est celui de la 1^{ère} acidité de l'acide ascorbique $AsCH_2$.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log[AsCH_2]) = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log C) = 2,86 \Rightarrow C = 10^{pK_{a1} - 2pH} = 2,818.10^{-2} \text{ M}$$

Calcul de la masse de l'acide ascorbique m:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V} \Rightarrow m = C.M.V$$

$$m = 2,818.10^{-2}.176.100.10^{-3} = 0,496 \text{ g}$$

3. **Détermination du volume de NaOH (aq) de concentration analytique $c_B = 0,055 \text{ mol.l}^{-1}$ qu'il faut ajouter à la solution préparée précédemment pour neutraliser la première acidité de l'acide ascorbique qu'elle contient.**

Pour neutraliser la première acidité de l'acide ascorbique il faut que :

$$C_A V_A = C_B V_B$$

$$V_B = \frac{C_A V_A}{C_B} = 51,2 \text{ ml}$$

4. **La valeur du pH de la solution après la neutralisation la première acidité de l'acide ascorbique**

Après la neutralisation la première acidité de l'acide ascorbique, le pH est celui de AscH^- qui joue le rôle d'un ampholyte.

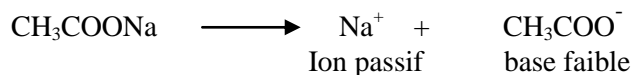
$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 7,87$$

Correction du Contrôle 2 (2008-2009)

Exercice 1

On considère 100 ml d'une solution de sodium CH_3COONa de concentration 0,2 M (Solution A).

1. Calcul du pH de la solution



Le pH de la solution est celui de CH_3COO^- .

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log[\text{CH}_3\text{COO}^-]) = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log 0,2) = 9,03$$

Vérification des approximations

$$\text{pH} > 7,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \quad \frac{K_e}{K_a C_b} = 2,81 \cdot 10^{-9} < 10^{-2} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

2. Calcul des concentrations de toutes les espèces présentes

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 9,429 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,061 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

D'après l'équation d'électroneutralité :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] \quad ([\text{Na}^+] = 0,2 \text{ M})$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] = 0,19999 \approx 0,2 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = 1,061 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

3. Détermination du pH de la solution B.

La solution finale est constituée d'un mélange d'une base faible (CH_3COO^-) et une base forte (NaOH), donc le pH est celui de la base forte.

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{NaOH}] = 14 + \log \frac{m}{M \cdot V} = 14 + \log \frac{0,1}{40 \cdot 100 \cdot 10^{-3}} = 12,398$$

Exercice 2

1. Détermination du précipité qui apparaîtra le premier

Le précipité qui apparaîtra le premier est celui qui possède une plus petite solubilité. Comme $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}]$, donc celui qui précipite le premier est celui qui a le plus faible produit de solubilité.

$$K_{s_1} > K_{s_{21}} \quad \text{Donc } \text{Ni}(\text{OH})_2 \text{ apparaîtra le premier}$$

2. Détermination le pH de début de précipitation de chacun de ces ions.

Pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$K_{s_1} \leq [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow \sqrt{\frac{K_{s_1}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \leq [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \leq \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_{s_1}}{[\text{Mg}^{2+}]}}} \Rightarrow \log[\text{H}_3\text{O}^+] \leq \log \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_{s_1}}{[\text{Mg}^{2+}]}}} \Rightarrow \text{pH} \geq \log \frac{\sqrt{\frac{K_{s_1}}{[\text{Mg}^{2+}]}}}{K_e}$$

$$\boxed{\text{pH} \geq 7}$$

Pour $Ni(OH)_2$

$$K_{s_2} \leq [Ni^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow \sqrt{\frac{K_{s_2}}{[Ni^{2+}]}} \leq [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

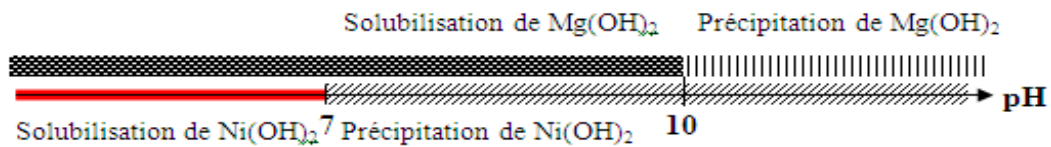
$$[H_3O^+] \leq \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_{s_2}}{[Ni^{2+}]}}} \Rightarrow \log[H_3O^+] \leq \log \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_{s_2}}{[Ni^{2+}]}}} \Rightarrow pH \geq \log \frac{\sqrt{\frac{K_{s_2}}{[Ni^{2+}]}}}{K_e}$$

$$\boxed{pH \geq 10}$$

3. Le domaine de pH de précipitation de l'hydroxyde de nickel seul

On traçant le diagramme pH de précipitation des hydroxydes, on conclut que le domaine de pH de précipitation de $Ni(OH)_2$ seul est :

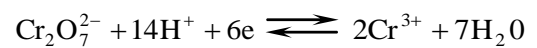
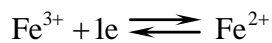
$$\boxed{7 < pH < 10}$$



Exercice 3

1. Faire un schéma de la pile en indiquant le sens du courant et calcul de la f.e.m

Calcul du potentiel de chaque électrode :

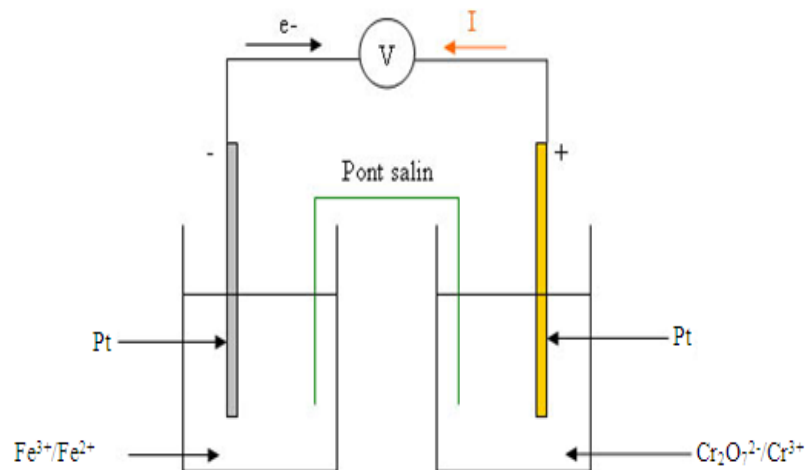


$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = -0,531 \text{ V}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = 1,07 \text{ V}$$

$E_2 > E_1$ donc $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ joue le rôle de la cathode et Fe^{3+} / Fe^{2+} joue le rôle de l'anode

Schéma de la pile

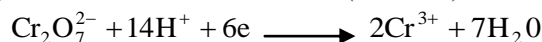


Calcul de f.e.m

$$\boxed{\Delta E = E_C - E_A = 1,601 \text{ V}}$$

2. Les réactions ayant lieu à chaque électrode ainsi que l'équation globale lorsque la pile débite.

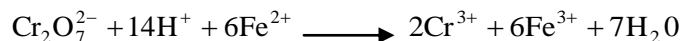
Pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ il y'a une réaction de réduction (Cathode)



Pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ il y'a une réaction d'oxydation (Anode)



L'équation globale



3. Calcul de la constante relative à l'équilibre obtenue lorsque la pile est usée

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{1}{K_{\text{eq}}} = 0 \Rightarrow K_{\text{eq}} = 10^{\frac{6 \cdot \Delta E}{0,06}} = 10^{56}$$

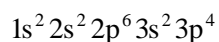
K_{eq} est assez élevée donc la réaction est quasi-totale.

Exercice 4

1. Quelles sont les orbitales atomiques qui participent à la construction du diagramme d'orbitales moléculaires? Justifier votre réponse.

Les orbitales atomiques qui participent à la construction du diagramme d'orbitales moléculaires sont ceux de la couche de valence de l'atome de soufre.

Configuration électronique du soufre



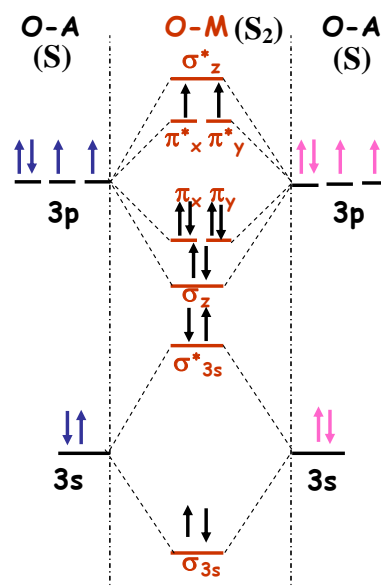
Donc les orbitales atomiques qui participent à la construction du diagramme d'orbitales moléculaires sont 3s et 3p

2. Rappeler les règles d'interaction qui régissent la construction d'un tel diagramme.

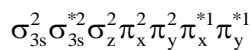
Les règles d'interaction qui régissent la construction d'un tel diagramme sont :

- la règle de stabilité
- la règle d'exclusion de Pauli
- la règle de Hund

3. Etablissement le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (OM) de la molécule S_2



Configuration électronique :



4. Détermination de l'ordre de liaison et du caractère magnétique de S_2 .

$$N = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2 \text{ (une liaison } \sigma \text{ et une liaison } \pi)$$

S_2 est paramagnétique car il y'a présence des électrons célibataires.

5. Interprétation de l'évolution de la distance d'équilibre.

Détermination de l'ordre de liaison de chaque ion

	d (pm)	Configuration électronique	Ordre de liaison
S_2^{2+}	172	$\sigma_{3s}^2 \sigma_{3s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2$	3
S_2^+	179	$\sigma_{3s}^2 \sigma_{3s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1}$	2,5
S_2	188	$\sigma_{3s}^2 \sigma_{3s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$	2
S_2^-	200	$\sigma_{3s}^2 \sigma_{3s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*1}$	1,5
S_2^{2-}	220	$\sigma_{3s}^2 \sigma_{3s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2}$	1

On sait que plus l'ordre de liaison augmente plus l'énergie de dissociation de la liaison augmente, plus la distance interatomique (longueur de liaison) diminue et plus la stabilité de la molécule augmente.

$$N(S_2^{2+}) > N(S_2^+) > N(S_2) > N(S_2^-) > N(S_2^{2-}) \text{ donc } d(S_2^{2+}) < d(S_2^+) < d(S_2) < d(S_2^-) < d(S_2^{2-})$$

6.

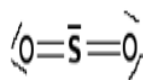
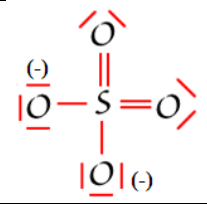
a. Classement dans l'ordre des nombres d'oxydation du soufre croissants.

Calcul du nombre d'oxydation du soufre pour chaque dérivé soufré

	Nombre d'oxydation du soufre
SO_2	4
SO_4^{2-}	6
$S_2O_3^{2-}$	2
$S_4O_6^{2-}$	2,5
H_2S	-2

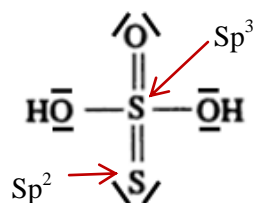
$$\text{Donc : } NO(H_2S) < NO(S_2O_3^{2-}) < NO(S_4O_6^{2-}) < NO(SO_2) < NO(SO_4^{2-})$$

b. Le type de molécule et la géométrie réelle de SO_2 , SO_4^{2-} et H_2S

	Géométrie de Lewis	n + m	Type de molécule	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle
SO_2		3	AX_2E	Triangulaire	Forme coudée
SO_4^{2-}		4	AX_4	Tétraédrique	Tétraédrique
H_2S	$H-\ddot{S}-H$	4	AX_2E_2	Tétraédrique	Forme coudée

c. L'état d'hybridation des atomes de soufre dans $H_2S_2O_3$

Représentation de Lewis et l'état d'hybridation des atomes de soufre:



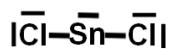
Exercice 5

1. Présentation selon Lewis de la molécule $SnCl_2$.

Configuration électronique de $_{50}Sn$:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$$

Représentation de Lewis de $SnCl_2$:



La règle de l'octet est satisfaite pour le chlore, mais ne pas pour l'étain qui est entouré seulement de 6 électrons.

2. La géométrie de répulsion de $SnCl_2$ selon la théorie VSEPR et l'angle de liaison $\alpha = Cl-Sn-Cl$ approximatif

	Géométrie de Lewis	n + m	Type de molécule	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Angle de liaison
$SnCl_2$	$ \underline{\underline{Cl}}-\bar{Sn}-\bar{Cl} $	3	AX_2E	Triangulaire	Forme coudée	

3. La valeur réelle de α est de 95° , par quels effets peut-on expliquer sa différence avec la valeur attendue ?

$\alpha = 95^\circ < 120^\circ$ cette différence est expliquée par la présence du doublet libre qui occupe l'espace le plus grand et qui entraîne la diminution d'angle de liaison $Cl-Sn-Cl$

4. Calcul de la distance internucléaire d_{Cl-Sn} de Cl et Sn .

$$d_{Cl-Sn} = r_{Cl} + r_{Sn} = 2,42 \text{ \AA}$$

5. Calcul de la charge de l'atome d'étain

$$q_{Cl} = -\delta.e = -0,44.e \Rightarrow \delta = 0,44$$

$$q_{Sn} = +2.\delta.e = +0,88.e = 1,41.10^{-19} \text{ Coulomb}$$

6.

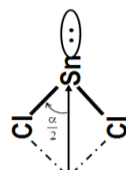
a. Calcul du moment dipolaire de la liaison $Sn-Cl$ en debyes (D)

$$\mu_{Sn-Cl} = 48.d.\delta = 48.2,42.10^{-1}.0,44 = 5,11 \text{ (D)}$$

b. le pourcentage ionique de cette liaison

$$P_i = \frac{\mu_{Sn-Cl}}{\mu_i} . 100 = \frac{5,11}{48.d} . 100 = 44 \text{ (\%)}$$

c. le moment dipolaire total de la molécule $SnCl_2$.

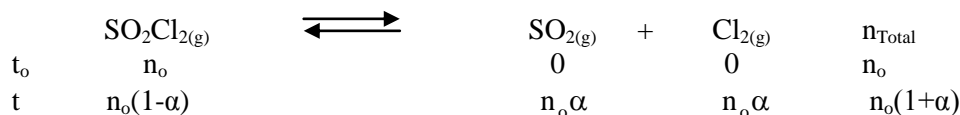


$$\vec{\mu}_{SnCl_2} = \vec{\mu}_{Sn-Cl} + \vec{\mu}_{Sn-Cl} \Rightarrow \mu_{SnCl_2}^2 = 4\mu_{SnCl}^2 \left(\cos \frac{\alpha}{2} \right)^2 \Rightarrow \mu_{SnCl_2} = 2\mu_{SnCl} \cos \frac{\alpha}{2} = 6,91 \text{ (D)}$$

Correction du Rattrapage (2008-2009)

Exercice 1

1. L'expression de la pression P_0 à l'intérieur du ballon si $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)}$ qui ne se dissociait pas.



L'expression de la pression P_0

Puisque le gaz est parfait donc on a :

$$P_0 V = n_0 RT \Rightarrow P_0 = \frac{n_0 RT}{V}$$

2. Calcul de la valeur du coefficient de dissociation α de $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)}$.

Valeur du coefficient de dissociation α de $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)}$

$$P_1 V = n_1 RT = n_0 (1 + \alpha) RT = (1 + \alpha) P_0 V \Rightarrow 1 + \alpha = \frac{P_1}{P_0} \Rightarrow \alpha = \frac{P_1}{P_0} - 1 = 0,2$$

$$\boxed{\alpha = 20\%}$$

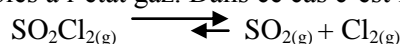
3. Calcul de la constante d'équilibre K_{p1} à $T_1 = 684 \text{ K}$ et pour $P_1 = 1,5 \text{ atm}$.

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \cdot P = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} \cdot P$$

$$\boxed{K_{p1} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ atm}}$$

4. L'effet d'une diminution de la pression sur cet équilibre

A $T = \text{cste}$, une diminution de la pression déplace l'équilibre vers le sens correspondant à une augmentation des nombres de moles à l'état gaz. Dans ce cas c'est le sens direct.



5. Détermination si la réaction est exothermique ou endothermique dans le sens direct de la réaction.

$$P_2 = (1 + \alpha_2) P_0 < P_1 = (1 + \alpha_1) P_0 \text{ donc } \alpha_2 < \alpha_1$$

D'où lors d'une diminution de la température, le nombre de mole de SO_2Cl_2 augmente et celui de SO_2 et Cl_2 diminue cela veut dire qu'il a un déplacement vers le sens indirect.

Or on sait qu'une diminution de la température déplace l'équilibre vers le sens correspondant à la réaction exothermique.

Donc la réaction est endothermique dans le sens direct

Exercice 2

1. Calcul du pH de la solution ainsi que la concentration de toutes les espèces présentes.



BO_2^- Est une base faible donc :

$$\boxed{\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log[\text{BO}_2^-]) = 10,95} \quad (\text{pH} > 6,5 \text{ et } \frac{K_b}{C_b} = 3,17 \cdot 10^{-4} < 0,01)$$

$$[\text{Na}^+] = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,123 \cdot 10^{-11} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 8,902 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{BO}_2^-] = [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] = 4,911 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{HBO}_2] = [\text{OH}^-] = 8,908 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

2. Calcul du coefficient de dissociation de BO_2^- .

$$\alpha = \frac{[\text{HBO}_2]}{C_b} = 17,82\%$$

ou bien

$$K_b = \frac{[\text{HBO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{BO}_2^-]} = \frac{C_b \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow C_b \alpha^2 + K_b \alpha - K_b = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_b \pm \sqrt{K_b^2 + 4 \times K_b \times C_b}}{2C_b} = 0,01796 = 17,96\%$$

3. Calcul du pH de la solution lorsqu'on verse :

$$V_A = 5 \text{ ml}$$

$$V_A = 10 \text{ ml}$$

$$V_A = 15 \text{ ml}$$

On sait qu'à l'équivalence :

$$C_b V_b = C_a V_{eq}$$

$$V_{eq} = \frac{C_b V_b}{C_a} = 10 \text{ ml}$$

a. $V_A = 5 \text{ ml} < V_{eq}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b V_b - C_a V_a}{C_a V_a} = \text{pK}_a = 9,2$$

b. $V_A = 10 \text{ ml} = V_{eq}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log [\text{HBO}_2]) = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log \frac{C_a V_{eq}}{V_{eq} + V_b}) = 5,34$$

c. $V_A = 15 \text{ ml}$

$$\text{pH} = -\log \frac{C_a (V_a - V_{eq})}{V_a + V_b} = 1,845$$

Exercice 3

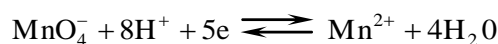
1. Détermination du domaine de pH de précipitation du $\text{Mn}(\text{OH})_2$ dans le compartiment A.

$$K_s \leq [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mn}^{2+}]}} \leq [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \leq \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mn}^{2+}]}}} \Rightarrow \log [\text{H}_3\text{O}^+] \leq \log \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mn}^{2+}]}}} \Rightarrow \text{pH} \geq \log \frac{\sqrt{K_s [\text{Mn}^{2+}]}}{K_e}$$

$\text{pH} \geq 9,301$

2. Expression du potentiel du compartiment A en fonction du pH (discuter les deux cas possibles).



$$E_A = E_A^0 + \frac{0,06}{5} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

1^{er} cas(solubilisation de $Mn(OH)_2$) : $pH < 9,301$

$$[MnO_4^-] = 1.10^{-2} \text{ M et } [Mn^{2+}] = 1.10^{-4} \text{ M}$$

$$E_A = E_A^o + \frac{0,06}{5} \cdot \left(\log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 8pH \right)$$

$$E_A = 1,544 - 0,096.pH$$

2^{ème} cas(précipitation de $Mn(OH)_2$) : $pH \geq 9,301$

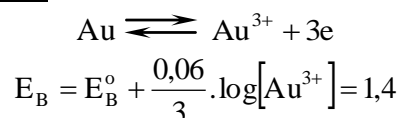
$$[MnO_4^-] = 1.10^{-2} \text{ M et } [Mn^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2} = \frac{K_s \cdot [H_3O^+]^2}{K_e^2}$$

$$E_A = E_A^o + \frac{0,06}{5} \cdot \left(\log \frac{[MnO_4^-] K_e^2}{K_s} - 6pH \right)$$

$$E_A = 1,3208 - 0,072.pH$$

3. Calcul de la fem de la pile et de la variation d'enthalpie libre (en kJ) à $pH = 1, 5$ et 10 .

Calcul du potentiel du compartiment B

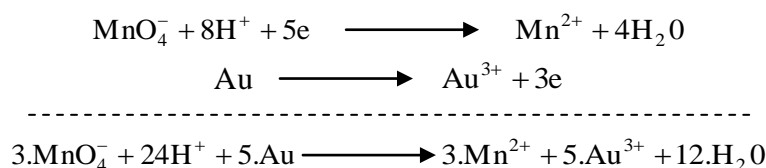


Calcul de la f.e.m et ΔG

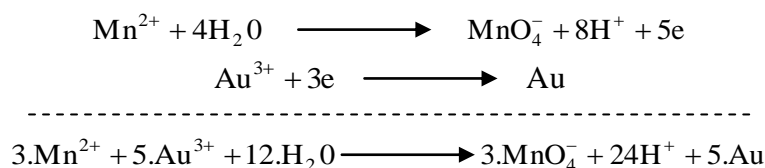
	pH=1	pH=5	pH=10
E_A (V)	1,448	1,064	0,601
ΔE (V)	$E_A - E_B = 0,048$	$E_B - E_A = 0,336$	$E_B - E_A = 0,799$
$\Delta G = -15F\Delta E$ (kJ)	- 69,48	- 486,36	- 1156,842

4. La réaction d'oxydo-réduction au niveau de chaque électrode et la réaction globale pour $pH=1$ et 10

Pour $pH = 1$



Pour $pH = 10$



5. Calcul de la constante d'équilibre de la réaction d'oxydo-réduction pour $pH = 5$.

$$K_{eq} = 10^{\frac{15.\Delta E^o}{0,06}} = 10^{\frac{15.(E_B^o - E_A^o)}{0,06}} = 10^{-25}$$

Exercice 4

1. Détermination des électronégativités selon Pauling des atomes ^1_7F et $^{17}_{17}\text{Cl}$.

On sait que selon Pauling :

- L'électronégativité de F :

$$\chi_{\text{HF}}^{\text{P}} = 0,102 \sqrt{E_{\text{HF}} - \sqrt{E_{\text{H}_2} \cdot E_{\text{F}_2}}}$$

$$\chi_{\text{HF}}^{\text{P}} = \chi_{\text{F}}^{\text{P}} - \chi_{\text{H}}^{\text{P}} = 0,102 \sqrt{566 - \sqrt{435 \times 155}} = 1,785253$$

$$\chi_{\text{F}}^{\text{P}} = 1,785253 + \chi_{\text{H}}^{\text{P}} = 3,9853$$

$$\boxed{\chi_{\text{F}}^{\text{P}} = 3,9853}$$

- L'électronégativité de Cl :

$$\chi_{\text{HCl}}^{\text{P}} = 0,102 \sqrt{E_{\text{HCl}} - \sqrt{E_{\text{H}_2} \cdot E_{\text{Cl}_2}}}$$

$$\chi_{\text{HCl}}^{\text{P}} = \chi_{\text{Cl}}^{\text{P}} - \chi_{\text{H}}^{\text{P}} = 0,102 \sqrt{431 - \sqrt{435 \times 242}} = 1,052858$$

$$\chi_{\text{Cl}}^{\text{P}} = 1,052858 + \chi_{\text{H}}^{\text{P}} = 3,2529$$

$$\boxed{\chi_{\text{Cl}}^{\text{P}} = 3,2529}$$

2. Calcul des pourcentages ioniques des liaisons suivantes : H-Br, H-Cl et H-I

Pour H-Br :

$$P_i^{\text{HBr}} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_i} \times 100 = \frac{0,79}{4,8 \times 1,42} \times 100 = 11,59$$

$$\boxed{P_i^{\text{HBr}} = 11,59 \%}$$

Pour H-Cl :

$$P_i^{\text{HCl}} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_i} \times 100 = \frac{1,08}{4,8 \times 1,27} \times 100 = 17,72$$

$$\boxed{P_i^{\text{HCl}} = 17,72 \%}$$

Pour H-I :

$$P_i^{\text{HI}} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_i} \times 100 = \frac{0,38}{4,8 \times 1,61} \times 100 = 4,92$$

$$\boxed{P_i^{\text{HI}} = 4,92 \%}$$

3. Comparaison du pourcentage ionique de H-Cl avec les valeurs obtenues par les formules de Pauling et de Haney-Smith et conclure.

Selon Pauling :

$$P_i^{\text{HCl}} = 100 (1 - \exp(-(\Delta\chi)^2/4))$$

$$P_i^{\text{HCl}} = 100 (1 - \exp(-(1,052858)^2/4))$$

$$\boxed{P_i^{\text{HCl}} = 24,20 \%}$$

Selon Haney-Smith :

$$P_i^{\text{HCl}} = 16 |\Delta\chi| + 3,5 |\Delta\chi|^2$$

$$P_i^{\text{HCl}} = 16 |1,052858| + 3,5 |1,052858|^2$$

$$P_i^{\text{HCl}} = 16 |\Delta\chi| + 3,5 |\Delta\chi|^2$$

$$\boxed{P_i^{\text{HCl}} = 20,73 \%}$$

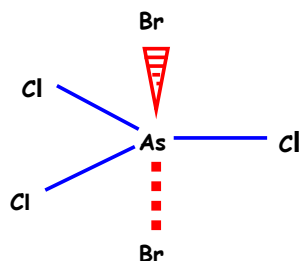
La formule empirique de Haney-Smith est satisfaisante du fait qu'elle est très proche de la valeur réelle qui est égale à $P_i^{\text{HCl}} = 17,72 \%$

4.

a. Détermination de la géométrie de répulsion de $\underline{\text{AsBr}_2\text{Cl}_3}$

La configuration électronique de As : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

$n + m = \frac{1}{2}(5 + 5) = 5$ donc la géométrie de répulsion autour de As est du type AX_5 soit une bi-pyramide à base triangle (Pentagonale)

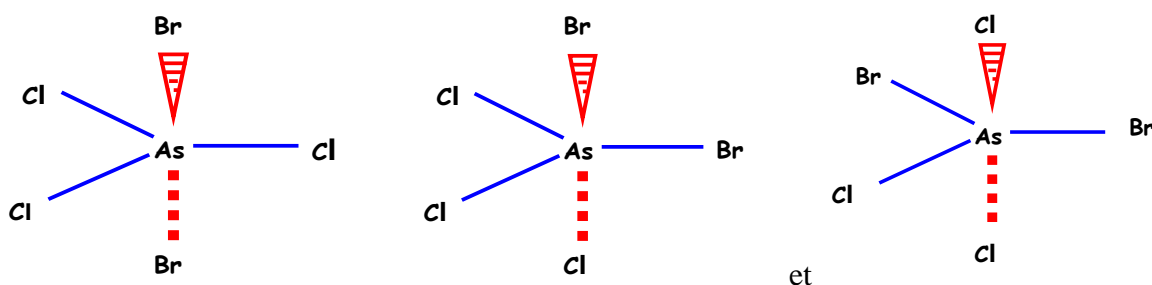


b. Démonstration de l'existence de trois isomères différents de $\underline{\text{AsBr}_2\text{Cl}_3}$ et une représentation spatiale de chacun des trois isomères.

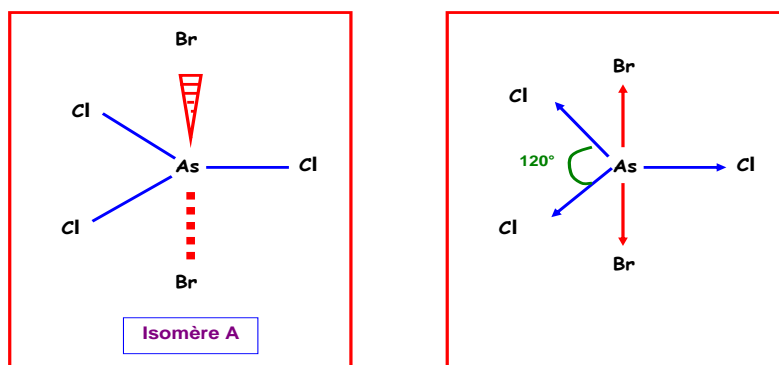
- Les isomères du composé $\underline{\text{AsBr}_2\text{Cl}_3}$

La géométrie de répulsion de As est bi-pyramide à base triangle, les sommets ne sont pas équivalents, il existe trois sommets équatoriaux et deux sommets axiaux.

On pourra donc placer les atomes latéraux de trois manières différentes :



c. Quel est l'isomère qui va être apolaire ? ($\mu_{\text{As-Cl}} = 1,3 \text{ D}$ et $\mu_{\text{As-Br}} = 1,6 \text{ D}$).



On voit facilement sur la représentation spatiale que les deux vecteurs correspondant aux moments dipolaires des liaisons AsBr s'annulent mutuellement.

De plus, la résultante de deux vecteurs μ_{AsCl} donne un vecteur opposé au troisième. Les trois vecteurs μ_{AsCl} s'annulent donc les uns les autres et leur résultante est nulle.

Calcul de $\mu_{\text{AsBr}_2\text{Cl}_3}$

$$\mu_{\text{AB}} = \mu_{\text{AC}} = \mu_{\text{AsCl}} \text{ et } \alpha = 120^\circ$$

$$\mu_{\text{ABC}}^2 = \mu_{\text{AB}}^2 + \mu_{\text{AC}}^2 + 2 \mu_{\text{AB}} \mu_{\text{AC}} \cos \alpha = \mu_{\text{AsClCl}}^2$$

$$\mu_{\text{ABC}}^2 = \mu_{\text{AsCl}}^2 + \mu_{\text{AsCl}}^2 + 2 \mu_{\text{AsCl}} \mu_{\text{AsCl}} \cos 120$$

$$\mu_{\text{ABC}}^2 = 2 \mu_{\text{AsCl}}^2 (1 + \cos 120)$$

$$\mu_{\text{ABC}}^2 = 2 \mu_{\text{AsCl}}^2 (1 - 0,5)$$

$$\mu_{\text{ABC}}^2 = \mu_{\text{AsCl}}^2$$

$$\mu_{\text{ABC}} = \mu_{\text{AsCl}}$$

d'ou

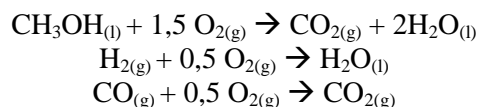
$$\vec{\mu}_{\text{AsBr}_2\text{Cl}_3 (\text{Isomère A})} = \vec{\mu}_{\text{AsClCl}} + \vec{\mu}_{\text{AsCl}} + \vec{\mu}_{\text{AsBr}} + \vec{\mu}_{\text{AsBr}}$$

$$\mu_{\text{AsBr}_2\text{Cl}_3} = -\mu_{\text{AsCl}} + \mu_{\text{AsCl}} - \mu_{\text{AsBr}} + \mu_{\text{AsBr}} = 0$$

Correction du Contrôle 1 (2009-2010)

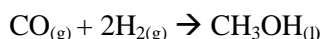
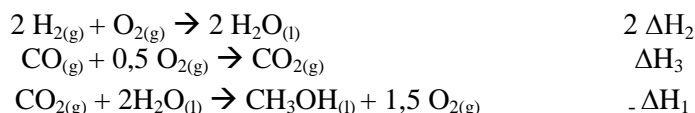
Exercice 1

1. Les réactions de combustion du $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$, $\text{H}_{2(g)}$ et du $\text{CO}_{(g)}$.



2. Calculer l'enthalpie standard ΔH°_R de la réaction de synthèse du méthanol :

Equation algébrique pour l'obtention de la réaction $\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$:



donc :

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H_3 + 2\Delta H_2 - \Delta H_1 = -216,6 \text{ kJ}$$

3.

a. Calcul de la variation d'enthalpie standard ΔH°_R de la réaction à $T = 298 \text{ K}$.

D'après la loi de Hess :

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH}) - 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2) - \Delta H^\circ_f(\text{CO}) = -90,7 \text{ kJ}$$

b. Calcul, à $T_1 = 298 \text{ K}$, la variation d'enthalpie libre standard ΔG°_R de la réaction et de la constante d'équilibre K_{p_1} .

Calcul de ΔS°_R

$$\Delta S^\circ_R = S^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH}) - 2S^\circ_f(\text{H}_2) - S^\circ_f(\text{CO}) = -221,3 \text{ J.K}^{-1}$$

Calcul de ΔG°_R

$$\Delta G^\circ_R = \Delta H^\circ_R - T \cdot \Delta S^\circ_R = -24,7526 \text{ kJ}$$

Calcul de K_{p_1}

A l'équilibre on a :

$$0 = \Delta G^\circ_R + RT \cdot \ln K_{p_1} \Rightarrow K_{p_1} = e^{-\frac{\Delta G^\circ_R}{RT}}$$

$K_{p_1} = 21821,877$

c. Expression numérique de K_{p_2} en fonction de T_2 .

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\begin{aligned} d \ln K_p &= \frac{\Delta H}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ K_{p_2} &= K_{p_1} e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \end{aligned}$$

d. Calcul de K_{p_2}

$$K_{p_2} = 21821,877 \cdot e^{\frac{-90,7}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{598} \right)}$$

$$\boxed{K_{p_2} = 2,306 \cdot 10^{-4}}$$

e. Détermination de la variation d'enthalpie ΔH_{T_2} de la réaction à $T_2 = 598 \text{ K}$

D'après la loi de Kirchoff :

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{298}^{598} (C_p(\text{CH}_3\text{OH}) - 2C_p(\text{H}_2) - C_p(\text{CO})) dT$$

Calcul de ΔC_p

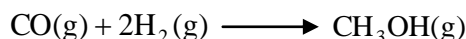
$$\Delta C_p = C_p(\text{CH}_3\text{OH}) - 2C_p(\text{H}_2) - C_p(\text{CO}) = -30,7 \text{ J.K}^{-1}$$

Calcul de $\Delta H_{T_2}^0$

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{298}^{598} \Delta C_p dT = -99,91 \text{ kJ}$$

f. Influence de la température

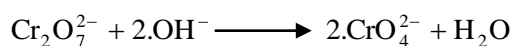
Une augmentation de la température (de 298°C à 598°C) déplace l'équilibre vers le sens endothermique (sens direct)



Exercice 2

I) Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire

1. La réaction de dosage et. Calcul de sa constante d'équilibre.



$$K_1 = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times K_e^2} = \frac{K_1}{K_e^2}$$

$$\boxed{K_1 = \frac{K_1}{K_e^2} = 3,981 \cdot 10^{13}}$$

2. La condition réalisée à l'équivalence. Détermination graphique du volume à l'équivalence ; calcul de la concentration de la solution de dichromate de potassium.

On sait qu'à l'équivalence on a :

$$N_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \Rightarrow 2 \cdot C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

Le volume de NaOH à l'équivalence

$$V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ ml}$$

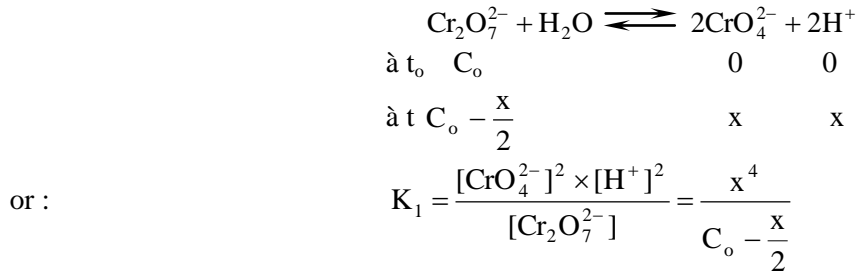
Détermination de la concentration de dichromate de potassium

$$2 \cdot C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \Rightarrow C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{2 \cdot V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\boxed{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$$

3. Calcul du pH de la solution de dichromate de potassium de concentration c_o avant l'ajout de NaOH.

Avant l'équivalence on la réaction suivante :



On suppose que $C_o \gg \frac{x}{2}$ donc on aura :

$$K_1 = \frac{x^4}{C_o - \frac{x}{2}} = \frac{x^4}{C_o} \Rightarrow x = (K_1 \cdot C_o)^{\frac{1}{4}} = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log(K_1 \cdot C_o)^{\frac{1}{4}} = -\frac{1}{4} \log(K_1 \cdot C_o)$$

$\text{pH} = 3,85$

Vérification de l'approximation

$$\frac{x}{2} = \frac{10^{-\text{pH}}}{2} = 7,063 \cdot 10^{-5} \text{ M} \ll C_o = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

4. Calcul du pH à la demi-équivalence sans l'utilisation de la courbe de dosage.

A la demi-équivalence $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ ml}$, il y'a la consommation de 50% de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, donc la quantité restante est :

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{restante}} = \frac{n_o}{2} \Rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{n_o}{2 \cdot V_{\text{Total}}} = \frac{C_o \cdot V_o}{2 \cdot (V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} + V_{\text{NaOH}})}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 20}{2 \cdot (20 + 10)} = 1,667 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,333 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_1 = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}} = 2,444 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

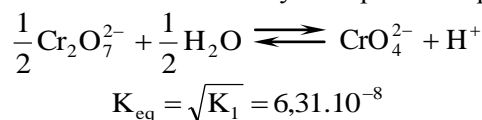
$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = 6,61$

5. La valeur du pKa de ce monoacide faible.

Le pK_a serait égal au pH à la demi équivalence : $\text{pK}_a = \text{pH}_{\frac{1}{2}e} = 6,6$

Donc $K_a = 10^{-6,6} = 2,512 \cdot 10^{-7}$

Cette valeur de K_a est à comparer à la constante thermodynamique de l'équilibre :

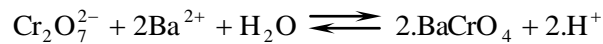


Les valeurs sont donc assez proche, mais attention, la stoechiométrie n'est pas la même que dans un couple acide faible/base faible de type AH/A^- et ici, on l'égalité :

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{restant}} = \frac{n_{\text{CrO}_4^{2-}}^{\text{formé}}}{2} \text{ à la demi-équivalence et non } n_{\text{AH}}^{\text{restant}} = n_{\text{A}^-}^{\text{formé}}$$

II) Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire en présence d'ions Ba^{2+} .

1. La réaction qui a lieu quand on ajoute des ions Ba^{2+} à une solution de dichromate de potassium avant l'ajout de NaOH.



2. Montrer que cette réaction peut être considérée comme totale. En déduire que la solution de dichromate de potassium se comporte alors comme une solution d'acide fort dont on précisera la concentration. En déduire la concentration $[H^+]$ après l'ajout de $BaCl_2$.

Calcul de la constante d'équilibre :

$$K_2 = \frac{[H^+]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][Ba^{2+}]^2} = \frac{[CrO_4^{2-}]^2 \cdot [H^+]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][Ba^{2+}]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]^2} = \frac{[CrO_4^{2-}]^2 \cdot [H^+]^2}{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [Ba^{2+}]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]^2} = \frac{1}{[Ba^{2+}]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]^2} = \frac{K_1}{K_s^2}$$

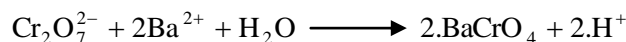
$$K_2 = \frac{K_1}{K_s^2} = 10^{5,4}$$

Calcul du nombre de mole de $Cr_2O_7^{2-}$ et de Ba^{2+}

$$n_{Cr_2O_7^{2-}} = C_o \cdot V_{Cr_2O_7^{2-}} = 5.10^{-2} \cdot 20.10^{-3} = 10^{-3} \text{ mole}$$

$$n_{Ba^{2+}} = C_{Ba^{2+}} \cdot V_{Ba^{2+}} = 5.10^{-3} \text{ mole}$$

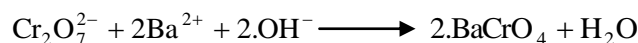
La forte valeur de K_2 et l'excès d'ions Ba^{2+} montrent que cette réaction peut être considérée comme totale.



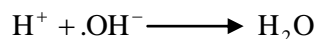
Calcul de $[H^+]$ après l'ajout de $BaCl_2$:

$$[H^+] = \frac{n_{H^+}}{V_{\text{solution}}} = \frac{2 \cdot n_{Cr_2O_7^{2-}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{(20 + 5) \cdot 10^3} = 8.10^{-2} \text{ M}$$

3. La réaction du dosage après l'ajout de NaOH



Ou bien



4. La valeur du volume à l'équivalence.

A l'équivalence :

$$C_A V_A = C_B V_{eq} \Rightarrow V_{eq} = \frac{C_A V_A}{C_B} = \frac{[H^+] V_{\text{Solution}}}{C_{NaOH}} = \frac{0,08 \times 25}{0,1} = 20 \text{ ml}$$

$$V_{eq} = 20 \text{ ml}$$

5. Calcul du pH de la solution pour $V_{B2} = 0 \text{ ml}$, $V_{B2} = \frac{V_e}{2}$, $V_{B2} = V_e$ et $V_{B2} = 1,5.V_e$. (On admettra, pour cette question, que l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2(s)$ ne précipite pas au cours du dosage).

Pour $V_{B2} = 0 \text{ ml}$:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0,08)$$

$$pH = 1,1$$

Pour $V_{B2} = \frac{V_e}{2}$ ml :

$$pH = -\log[H^+]_{\frac{V_e}{2}} = -\log\left(\frac{n_{H^+}^{\frac{V_e}{2}}}{V_{\text{solution}}}\right) = -\log\left(\frac{n_{H^+}^o}{2 \cdot V_{\text{solution}}}\right) = -\log\left(\frac{2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot (25 + 10) \cdot 10^{-3}}\right) = -\log(2,85714 \cdot 10^{-2})$$

$$\boxed{pH = 1,544}$$

Pour $V_{B2} = V_e$ ml :

$Cr_2O_7^{2-}$, H^+ et $2.OH^-$ sont totalement consommés et CrO_4^{2-} est totalement précipité ou presque, il n'y a donc pas d'autre espèce ayant des propriétés acido-basique que l'eau dans le milieu à l'équivalence et on peut donc supposer que le pH est alors gouverné par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

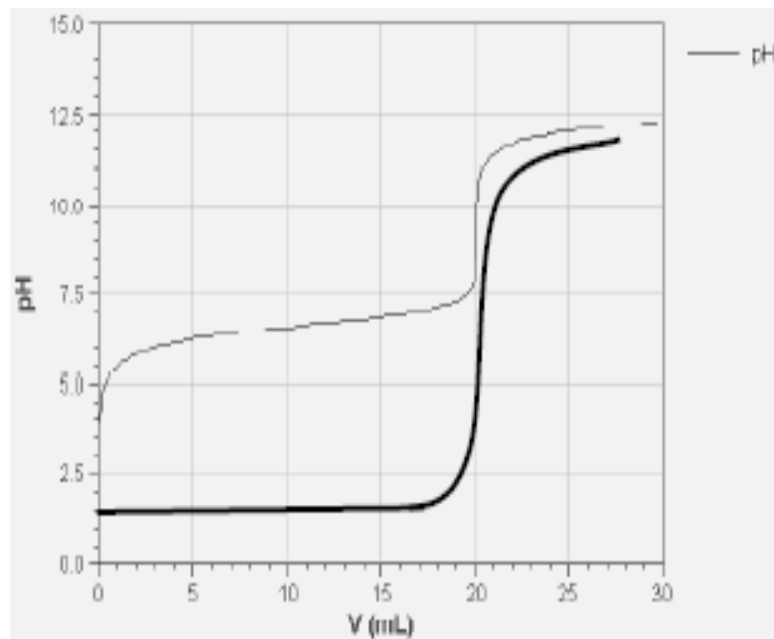
$$\boxed{pH = 7}$$

Pour $V_{B2} = \frac{3V_e}{2}$ ml : OH^- est en excès et impose le pH du milieu

$$pH = -\log[H^+]_{\frac{3V_e}{2}} = -\log\left(\frac{K_e}{[OH^-]_{\frac{3V_e}{2}}}\right) = -\log\left(\frac{10^{-14}}{\frac{10 \times 0,1}{25 + 30}}\right)$$

$$\boxed{pH = 12,26}$$

6. Représentation de l'allure de la courbe de titrage. Explication pourquoi la précision du titrage a été améliorée.



7. Montrer qu'effectivement l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2(s)$ ne précipite pas au cours du dosage.

C'est à la fin du dosage, lorsque beaucoup de soude a été versée que le précipité risque d'apparaître. Plaçons-nous donc à la fin du dosage, par exemple arbitrairement $V_{B2} = 2V_e$, alors :

$$[OH^-]_{2V_e} = \frac{2}{65} \text{ M et } [Ba^{2+}]_{2V_e} = \frac{3}{65} \text{ M}$$

Donc :

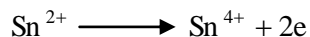
$$Q = [Ba^{2+}]_{2V_e} \cdot [OH^-]_{2V_e}^2 = 4,4 \cdot 10^{-5} < K_s = 10^{-2,3}$$

$Ba(OH)_2$ ne précipite pas lors du dosage

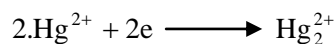
Exercice 3

1. Les demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes.

1^{er} compartiment : Anode



2^{ème} compartiment : Cathode



2. Calcul des potentiels d'électrodes de l'anode et la cathode.

Pour l'anode

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \left[\frac{\text{Sn}^{4+}}{\text{Sn}^{2+}} \right] \Rightarrow \boxed{E_1 = 0,096 \text{ V}}$$

Pour la cathode

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \left[\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right] \Rightarrow \boxed{E_2 = 0,98 \text{ V}}$$

3. La force électromotrice ΔE de la pile à $T = 25^\circ\text{C}$.

$$\boxed{\Delta E = E_2 - E_1 = 0,884 \text{ V}}$$

4. Calcul de la constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{1}{K_{\text{eq}}}$$

A l'équilibre $\Delta E = 0$, donc :

$$0 = \Delta E^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{1}{K_{\text{eq}}} \Rightarrow K_{\text{eq}} = 10^{\frac{\Delta E^\circ}{0,03}}$$

$$\boxed{K_{\text{eq}} = 2,93 \cdot 10^{25}}$$

Exercice 1

1.

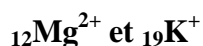
a. Les configurations électroniques des espèces

Espèce	Configuration électronique
${}_9\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$
${}_{13}\text{Al}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
${}_{21}\text{Sc}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
${}_{35}\text{Br}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
${}_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
${}_{12}\text{Mg}^{2+}$	$1s^2 2s^2 2p^6$
${}_{19}\text{K}^+$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

b. Périodes et groupes des éléments

Espèce	Période	Groupe
${}_9\text{F}$	II	17
${}_{13}\text{Al}$	III	13
${}_{21}\text{Sc}$	IV	3
${}_{24}\text{Cr}$	IV	6
${}_{35}\text{Br}$	IV	17
${}_{29}\text{Cu}$	IV	11
${}_{12}\text{Mg}^{2+}$	III	2
${}_{19}\text{K}^+$	IV	1

c. Les espèces ayant la configuration de gaz rares.



2.

c. Le numéro atomique des éléments

- X : Élément appartient au groupe Ib et à la quatrième période,**

Groupe Ib c'est le 1^{er} élément de transition appartenant à la 3^{ème} colonne et à la 4^{ème} période, donc c'est le Scandium : $Z = 21$

- Y : Alcalino-terreux de la troisième période**

Y ∈ à la 2^{ème} colonne et la 3^{ème} période, donc Y c'est Mg : $Z = 12$

- Z : Élément du groupe IIIa dont la couche de valence est la couche M**

Z ∈ à la 13^{ème} colonne et la 3^{ème} période, donc Y c'est Al : $Z = 13$

d. L'affinité électronique la plus élevée.

On sait que le long d'une période l'affinité électronique augmente et le long d'une colonne elle diminue, donc l'élément qui a l'affinité électronique la plus élevée est Z (Aluminium)

Exercice 2

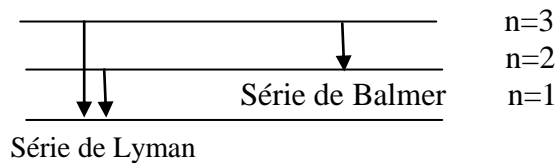
1. Quelles sont les transitions d'émission possibles ? Donner le nom de la série à laquelle appartient chaque transition. Faire un schéma approprié.

Les transitions d'émission possibles sont :

$$n = 3 \longrightarrow n = 1 \quad n = 3 \longrightarrow n = 2 \quad \text{et } n = 2 \longrightarrow n = 1$$

Il y'a l'existence de deux séries :

Série de Lyman ($n = 3 \longrightarrow n = 1$ et $n = 2 \longrightarrow n = 1$) et série de Balmer ($n = 3 \longrightarrow n = 2$)



2. Calcul des longueurs d'onde (en nm) des photons associés à ces transitions.

Pour la transition $3 \longrightarrow 1$

$$\Delta E = -h\nu = -\frac{hc}{\lambda_1} = -13,6 * 1,602.10^{-19} * 3^2 * \left(1 - \frac{1}{3^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{13,6 * 1,602.10^{-19}}{hc} * 3^2 * \left(1 - \frac{1}{3^2}\right) = 87763142$$

$$\lambda_1 = 11,394 \text{ nm}$$

Pour la transition $3 \longrightarrow 2$

$$\Delta E = -h\nu = -\frac{hc}{\lambda_2} = -13,6 * 1,602.10^{-19} * 3^2 * \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda_2} = \frac{13,6 * 1,602.10^{-19}}{hc} * 3^2 * \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = 13712991$$

$$\lambda_2 = 72,924 \text{ nm}$$

Pour la transition $2 \longrightarrow 1$

$$\Delta E = -h\nu = -\frac{hc}{\lambda_3} = -13,6 * 1,602.10^{-19} * 3^2 * \left(1 - \frac{1}{2^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda_3} = \frac{13,6 * 1,602.10^{-19}}{hc} * 3^2 * \left(1 - \frac{1}{2^2}\right) = 74050151$$

$$\lambda_3 = 13,504 \text{ nm}$$

3. Calcul de l'énergie qu'il faut lui fournir pour le faire passer de l'état $n=3$ à l'état $n=5$

$$\Delta E = E_5 - E_3 = -13,6 * 3^2 * \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{3^2}\right) \Rightarrow \Delta E = 8,704 \text{ eV}$$

4. Calcul de l'énergie qu'il faut lui fournir pour l'ioniser

$$\Delta E = E_{\infty} - E_3 = -13,6 * 3^2 * \left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{3^2}\right) \Rightarrow \Delta E = 13,6 \text{ eV}$$

Exercice 3

1. La structure de Lewis et la géométrie réelle de ICl_2^- ainsi que Le type d'hybridation de l'iode

	Géométrie de Lewis	n + m	Type de molécule	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
ICl_2^-		5	AX_2E_3		Linéaire	sp^3d

2. La structure réelle de BrF_3 ainsi que le type d'hybridation de l'atome de bore

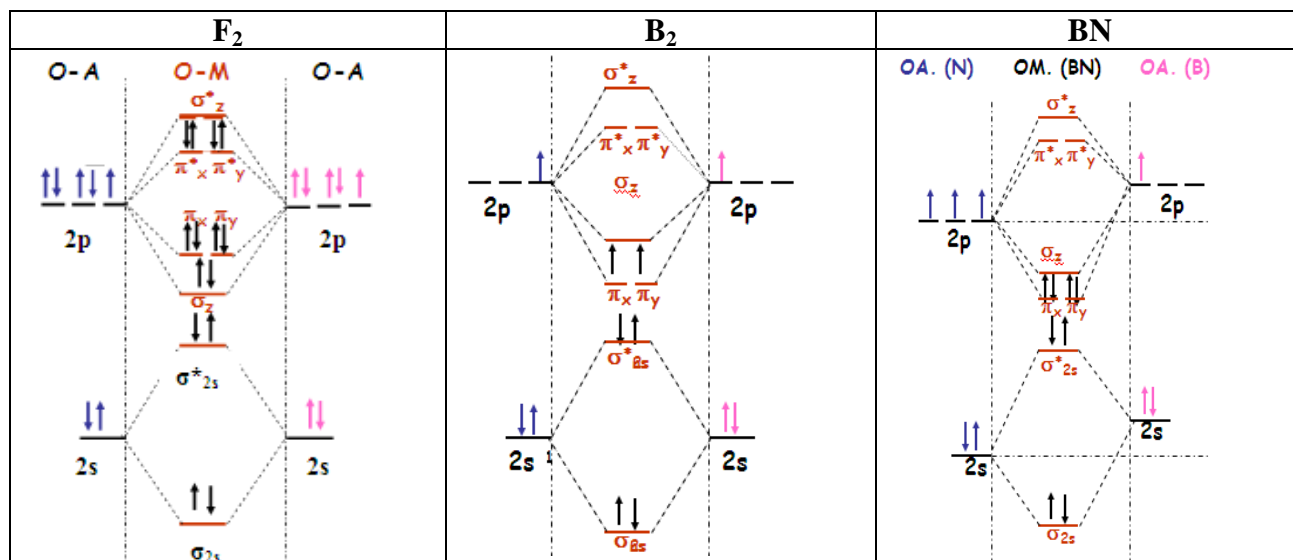
	Géométrie de Lewis	n + m	Type de molécule	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
BrF_3		5	AX_3E_2		Triangulaire	sp^3d

3. Donner la structure de Lewis, la géométrie des répulsions et la géométrie réelle des trois acides suivants : H_3PO_4 ; HSO_4^- ; HNO_3

	Géométrie de Lewis	n + m	Type de molécule	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle
H_3PO_4		4	AX_4		Tétraédrique
HSO_4^-		4	AX_4		Tétraédrique
HNO_3		3	AX_3		Triangulaire

Exercice 4

1. Le diagramme d'orbitales moléculaires pour F_2 ($9F$) ; B_2 ($5B$) et BN ($7N$).



2. Les propriétés magnétiques de ces molécules

F_2	B_2	BN
Diamagnétique	Paramagnétique	Diamagnétique

3. Calcul dans chaque cas l'indice de liaison et la nature de ces liaisons.

	F_2	B_2	BN
Indice de liaison	1	1	2
Nature de liaison	1 σ	1 π	2 π

4. Les configurations électroniques des espèces BN , BN^+ et BN^- et comparaison de leurs longueurs de liaisons.

	BN	BN^+	BN^-
Configuration électronique	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^1$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^1$
Indice de liaison	2	1,5	2,5

On sait que plus l'ordre de liaison augmente plus l'énergie de dissociation de la liaison augmente, plus la distance interatomique (longueur de liaison) diminue et plus la stabilité de la molécule augmente.

$$N(BN^-) > N(BN) > N(BN^+) \text{ donc } d(BN^-) < d(BN) < d(BN^+)$$

5. Détermination de la molécule qui a la plus grande énergie de dissociation : F_2 ou B_2

Puisque F_2 et B_2 ont le même ordre de liaison, mais la nature de liaison différente. De plus, la liaison π est plus courte que la liaison σ , donc la dissociation de B_2 nécessite une énergie plus grande que celle de F_2 .

Exercice 5

1. La configuration électronique de l'élément X.

Configuration électronique de N et Ar

$$N : 1s^2 2s^2 2p^3$$

$$Ar : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

Donc X \in au 15^{ème} colonne et à la 3^{ème} période

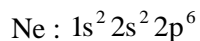
Configuration électronique de X

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$$

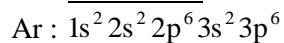
Le numéro atomique de X est $Z = 15$, donc X ce n'est que le phosphore P

2. La structure électronique du gaz rare qui le précède et celle de celui qui le suit

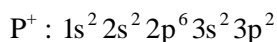
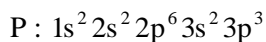
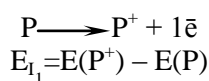
Gaz rare qui précède X :



Gaz rare qui suit X :



3. Calcul de la 1^{ère} énergie d'ionisation de l'atome X = P.



$$E_I = 4E_{3s3p}(\text{P}^+) - 5E_{3s3p}(\text{P})$$

$$E_I = -4 \times 13,6 \times \frac{(15 - (3 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2))^2}{3^2} + 5 \times 13,6 \times \frac{(15 - (4 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2))^2}{3^2}$$

$$E_{I_1} = 13,766 \text{ eV}$$

Exercice 6

Soient les moments dipolaires expérimentaux et les distances interatomiques des molécules diatomiques suivantes : HCl ; HBr et HI.

Molécule	HCl	HBr	HI
μ (en D)	1,03	0,79	0,39
d (Å)	1,26	1,49	1,87

1. Calcul du moment dipolaire théorique de chaque molécule.

$$\mu_{\text{Théo}} = 48.d$$

Molécule	HCl	HBr	HI
$\mu_{\text{Théo}}$ (en D)	6,048	7,152	8,976

2. Le pourcentage du caractère ionique (% C.I.) de chaque molécule.

$$P_i = \frac{\mu_{\text{Exp}}}{\mu_{\text{Théo}}} . 100$$

Molécule	HCl	HBr	HI
P_i (%)	17,03	11,05	4,34

3. Explication de l'évolution de ces pourcentages des caractères ioniques.

On sait que la liaison est d'autant plus ionique que son pourcentage de caractère ionique est élevé. On a que l'électronégativité du Cl est plus élevée que celle du Br et de HI ($\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{I}}$) donc le $P_i^{\text{Cl}} > P_i^{\text{Br}} > P_i^{\text{I}}$

D'après le résultat précédent le pourcentage de caractère ionique diminue, cela peut être expliquer par le fait que plus l'électronégativité diminue plus la liaison H-X à tendance de se comporter comme une liaison covalente.

Correction du rattrapage (2009-2010)

Exercice 1

- a. Les équilibres de dissociation des deux sels d'argent en solution



- b. Calcul de la solubilité des deux sels isolés en équilibre avec la phase aqueuse.

Pour AgCl :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S_1 \quad \text{or} \quad K_{s_1} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S_1^2$$

$$S_1 = \sqrt{K_{s_1}} = 1,265 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Pour AgBr :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = S_2 \quad \text{or} \quad K_{s_2} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = S_2^2$$

$$S_2 = \sqrt{K_{s_2}} = 7,071 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

- c. Calcul des solubilités respectives, exprimées en mol.l^{-1} , de AgCl et AgBr à 25°C dans le cas où les deux sels coexistent simultanément en équilibre dans la même solution.

Dans le mélange on a l'équation suivante :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+]^2 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] + [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = K_{s_1} + K_{s_2} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{s_1} + K_{s_2}}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,267 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Calcul de la solubilité S'_1 pour AgCl :

$$[\text{Cl}^-] = S'_1 \quad \text{or} \quad K_{s_1} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$S'_1 = \frac{K_{s_1}}{[\text{Ag}^+]} = 1,263 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

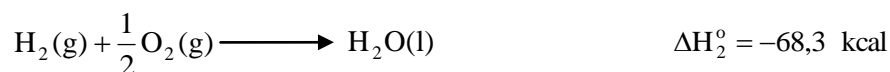
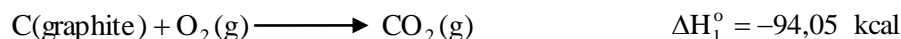
Calcul de la solubilité S'_2 pour AgBr :

$$[\text{Br}^-] = S'_2 \quad \text{or} \quad K_{s_2} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

$$S'_2 = \frac{K_{s_2}}{[\text{Ag}^+]} = 3,947 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice 2

L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et sous une pression de 1 atmosphère est égale à -212,8 kcal. Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



1. Calcul de l'enthalpie molaire standard de formation gazeux du méthane $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)$.



D'après la loi de Hess :

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_1^\circ + 2\Delta H_2^\circ - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g}))$$

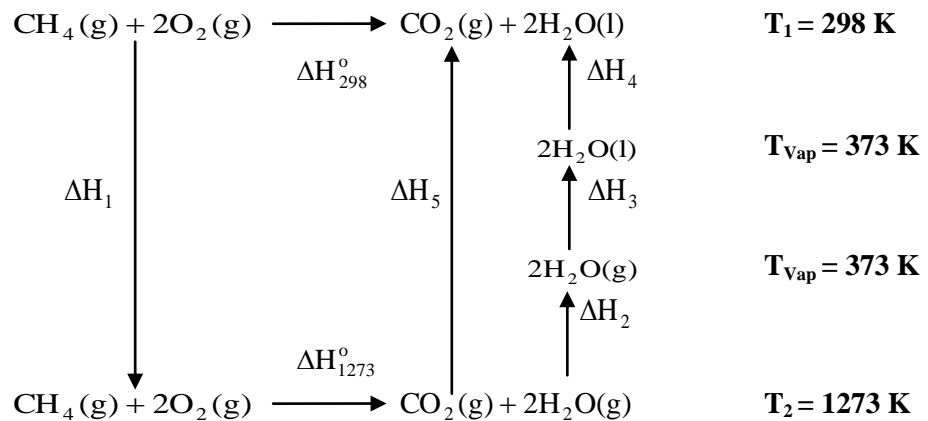
$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = \Delta H_1^\circ + 2\Delta H_2^\circ - \Delta H_{298}^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

2. Calcul de l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K. en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff.

A T = 1273 K, tous les produits sont à l'état gazeux, donc l'eau a changé de phase entre 298 et 1273 K

Méthode du cycle :



On sait que ΔH ne dépend pas du chemin suivi, mais de l'état initial et l'état final, donc on a :

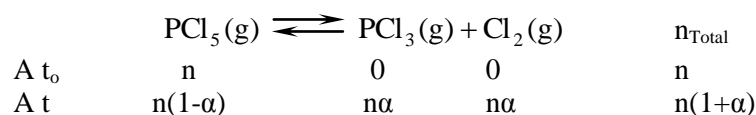
$$\begin{aligned}
 \Delta H_{T_1}^\circ &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_{T_2}^\circ \\
 \Delta H_{T_2}^\circ &= \Delta H_{T_1}^\circ - \int_{298}^{1273} [C_p(\text{CH}_4) + 2C_p(\text{O}_2)]dT + \int_{298}^{1273} C_p(\text{CO}_2)dT + \int_{373}^{1273} 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))dT + 2\Delta H_{\text{vap}} + \int_{298}^{373} 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))dT \\
 \Delta H_{1273}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{373} 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))dT + \int_{373}^{1273} 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))dT + 2\Delta H_{\text{vap}} + \int_{298}^{1273} C_p(\text{CO}_2)dT - \int_{298}^{1273} [C_p(\text{CH}_4) + 2C_p(\text{O}_2)]dT \\
 \Delta H_{1273}^\circ &= -212,8 + 2,7 + 16,56 + 19,40 + 10,92 - 27,69 \\
 \Delta H_{1273}^\circ &= -190,91 \text{ kcal}
 \end{aligned}$$

La loi de Kirchhoff :

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{1273}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT + \int_{373}^{1273} \Delta C_p' dT + 2\Delta H_{\text{vap}} \\
 \Delta C_p &= C_p(\text{CO}_2(\text{g})) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 2C_p(\text{O}_2(\text{g})) = 18,8 \cdot 10^{-3} \text{ kcalK}^{-1} \\
 \Delta C_p' &= C_p(\text{CO}_2(\text{g})) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 2C_p(\text{O}_2(\text{g})) = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ kcalK}^{-1} \\
 \Delta H_{1273}^\circ &= -190,91 \text{ kcal}
 \end{aligned}$$

Exercice 3

1. Expression de la constante d'équilibre K_p en fonction du coefficient de dissociation α et de la pression totale P du mélange gazeux.



$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} P \times \frac{\alpha}{1+\alpha} P}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

2. Calcul de la pression totale du mélange et de la constante K_{p1} à 200°C.

On a que $\alpha_1 = 50\% = 0,5$ donc le nombre de mole totale est :

$$n_{\text{Tot}} = n(1 + \alpha_1) = 1,5 \text{ avec } n = 1 \text{ mole}$$

Calcul de la pression totale :

$$P.V = n_{\text{Tot}} . R.T \Rightarrow P = \frac{n_{\text{Tot}} . R.T}{V}$$
$$P = \frac{1,5 \times 0,082 \times 473}{59} = 0,986 \text{ atm}$$

Calcul de K_p :

$$K_{p1} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P = \frac{0,5^2 \times 0,986}{1 - 0,5^2}$$
$$K_{p1} = 0,329$$

3. Calcul de K_p à 320°C sachant que l'enthalpie molaire de dissociation de $\text{PCl}_5(\text{g})$, qu'on suppose constante entre 200 et 320°C, est de 28,8 kcal.mol⁻¹.

D'après la loi de Van't Hoff :

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT} dT \Rightarrow \ln \left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$K_{p2} = K_{p1} e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$
$$K_{p2} = 155,86$$

4. Calcul de la composition des réactifs et des produits lorsqu'on réduit le volume à 30 litres à $T = 200^\circ\text{C}$.

Calcul de α

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P = \frac{\alpha^2 (1 + \alpha) RT}{(1 - \alpha^2) V} = \frac{\alpha^2 RT}{(1 - \alpha) V}$$
$$\alpha^2 RT - K_p (1 - \alpha) V = 0 \Rightarrow \alpha^2 + \frac{K_p}{RT} . V . \alpha - \frac{K_p}{RT} . V = 0$$
$$\alpha = \frac{-\frac{K_p}{RT} . V \pm \sqrt{\left(\frac{K_p}{RT} . V \right)^2 + 4 \times \frac{K_p}{RT} . V}}{2}$$
$$\alpha = 0,393$$

Détermination de la compositions de toutes les espèces :

$$\chi_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = 0,436$$
$$\chi_{\text{PCl}_3} = \chi_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = 0,282$$

5. Montrons que la loi de Le Chatelier est vérifiée

Toute perturbation, qui a pour effet de modifier une des variables intensives d'un équilibre chimique entraîne un déplacement dans le sens qui tend à s'opposer à cette perturbation (Loi de Le Chatelier).

a. Une variation de température

L'augmentation de la température entraîne un apport de la chaleur : $K_{p2} > K_{p1}$

PCl_5 se dissocie d'avantage et l'équilibre se déplace dans le sens direct en absorbant une partie de la chaleur

b. Une variation de volume

$$P = \frac{n_{\text{Tot}} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n(1 + \alpha) \cdot R \cdot T}{V}$$

Si le volume diminue, la pression augmente. L'équilibre se déplace dans le sens où il y'a diminution de nombres de moles gazeuses (sens indirect).

Or si α diminue, $n_{\text{Tot}} = n(1 + \alpha)$ diminue, ce qui tend à s'opposer à l'augmentation de la pression

Exercice 4

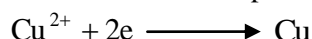
1. Que se passe-t-il ? Ecrire l'équation globale équilibrée de la réaction chimique

Comme $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V} < E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ donc :

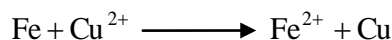
- le clous en fer va s'oxyder (perte de matière) en Fe^{2+} selon la réaction :



- les ions Cu^{2+} vont se réduire en Cu (dépôt de la matière sur la pièce de cuivre) selon la réaction :



L'équation globale :



2. Calcul des concentrations en Fe^{2+} et en Cu^{2+} à l'état d'équilibre et à 25°C.

Calcul de la constante d'équilibre K_{eq}

$$\text{A l'équilibre : } \Delta E = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = 0 = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{K_{eq}} = 0$$

$$K_{eq} = 10^{\frac{2 \cdot \Delta E^\circ}{0,06}} = 10^{26}$$

La constante d'équilibre est assez élevée, donc la réaction est quasi-totale.

Calcul des concentrations en Fe^{2+} et en Cu^{2+}

$$\begin{array}{ccc} \text{Fe} + \text{Cu}^{2+} & \rightleftharpoons & \text{Fe}^{2+} + \text{Cu} \\ \begin{array}{c} \text{à } t_0 \\ \text{à } t \end{array} & \begin{array}{c} 1 \\ 1-x \end{array} & \begin{array}{c} 1 \\ 1+x \end{array} \end{array}$$

$$\Rightarrow K_{eq} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1+x}{1-x} = 10^{26} \Rightarrow x = \frac{10^{26} - 1}{10^{26} + 1} \approx 1$$

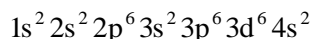
$$[\text{Fe}^{2+}] = 1 + x = 2 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K_{eq}} = 2 \cdot 10^{-26} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice 5

1. La configuration électronique du Fer. Détermination du nombre d'électrons de valence du Fe et du groupe et de la période des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

La configuration électronique du Fer



Le nombre d'électrons de valence du Fer

La configuration électronique de valence est : $3d^6 4s^2$, donc le nombre d'électrons de valence est 8

Groupe et période des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Fe^{2+} et Fe^{3+} possèdent le même groupe et la même période que le fer (Fe).
Donc Fe^{2+} et Fe^{3+} appartiennent la 8^{ème} colonne et 4^{ème} période.

2. Détermination des quatre nombres quantiques des électrons de la couche de valence du ${}_{26}\text{Fe}$.

La couche de valence du ${}_{26}\text{Fe}$ est la couche N ($n = 4$), elle contient 2 électrons ($4s^2$), donc les quatre nombres quantiques n , l , m et S sont :

	n	l	m	S
Électron 1	4	0	0	$+\frac{1}{2}$
Électron 2	4	0	0	$-\frac{1}{2}$

3. Calcul de l'énergie de l'orbitale de l'atome Fe possédant le nombre quantique secondaire le plus élevé.

L'orbitale de l'atome Fe possédant le nombre quantique secondaire le plus élevé est l'orbitale 3d

Calcul de l'énergie de 3d de l'atome de fer

$$E_{3d} = -13,6 \times \frac{Z_{3d}^{*2}}{3^2} = -13,6 \times \frac{(26 - (5 \times 0,35 + 18))^2}{3^2}$$

$E_{3d} = -59,028 \text{ eV}$

4. Calcul de l'énergie de la première ionisation du fer en eV et la détermination de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique qui permet cette ionisation

Calcul de l'énergie de la 1^{ère} ionisation du fer

$$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^+ + \text{le}$$

$$E_{I_1} = E_{\text{Fe}^+} - E_{\text{Fe}} = E_{4s}(\text{Fe}^+) - 2 \times E_{4s}(\text{Fe})$$

$$E_{4s}(\text{Fe}^+) = -13,6 \cdot \frac{(26 - (14 \times 0,85 + 10))^2}{3,7^2} = -16,6995 \text{ eV}$$

$$E_{4s}(\text{Fe}) = -13,6 \cdot \frac{(26 - (0,35 + 14 \times 0,85 + 10))^2}{3,7^2} = -13,9701 \text{ eV}$$

$E_{I_1} = E_{4s}(\text{Fe}^+) - 2 \times E_{4s}(\text{Fe}) = 11,2406 \text{ eV}$

Calcul de la longueur d'onde

$$E_{I_1} = \frac{hC}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hC}{E_{I_1}} = 1,1029 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 110,29 \text{ nm}$$

5. Détermination de l'affinité électronique dans le cas où l'électronégativité de l'atome de Fe selon l'échelle de Mulliken est de 6,75.

Selon Mulliken, l'électronégativité s'écrit :

$$\chi = \frac{E_{I_1} + AE}{2} \Rightarrow AE = 2\chi - E_{I_1}$$

$AE = 2,2594$

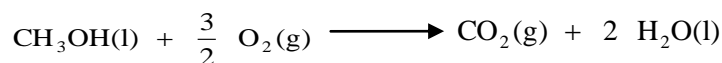
6. La géométrie des molécules et des ions suivants en précisant aussi les schémas de Lewis pour chacun (l'atome central est souligné) : H_2CO ; PCl_6^- ; IO_3^- ; CO_2 .

Espèce	Théorie de Lewis	n+m	Type de molécule	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Etat d'hybridation de l'atome central
H_2CO		3	AX_3	Triangulaire 	Triangulaire 	sp^2
PCl_6^-		6	AX_6	Octaédrique 	Octaédrique 	sp^3d^2
IO_3^-		4	AX_3E	Tétraédrique 	Pyramide à base triangulaire 	sp^3
CO_2		2	AX_2	Linéaire	Linéaire	sp

Correction du Contrôle 1 (2010-2011)

Exercice 1

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



1. Calcul de l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = 2\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) - \frac{3}{2}\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2)$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) = 2\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) - \Delta H_{\text{R}}^{\circ}$$

$$\boxed{\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) = -238,7 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

2. Calcul de l'enthalpie de la réaction de combustion totale d'une mole de méthanol à 60°C.

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

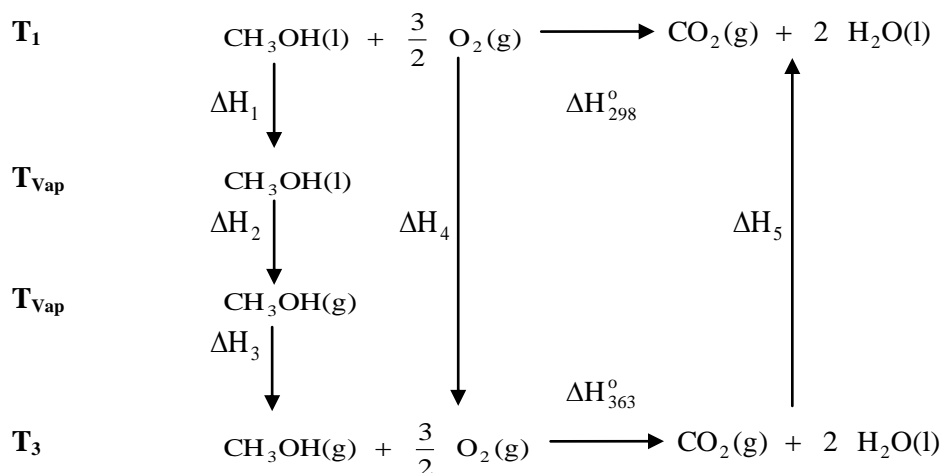
$$\Delta C_p = 2\Delta C_p(\text{H}_2\text{O}) + \Delta C_p(\text{CO}_2) - \Delta C_p(\text{CH}_3\text{OH}) - \frac{3}{2}\Delta C_p(\text{O}_2) = 53,15 \text{ kJ.K}^{-1}$$

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{333}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_p(333 - 298)$$

$$\boxed{\Delta H_{333}^{\circ} = -723,34 \text{ kJ}}$$

3. Calcul de la chaleur de cette réaction à 90°C et à pression d'une atmosphère



On sait que ΔH ne dépend pas du chemin suivi, mais de l'état initial et l'état final, donc on a :

$$\Delta H_{T_1}^{\circ} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_{T_3}^{\circ}$$

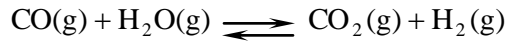
$$\Delta H_{T_3}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} - \int_{298}^{337,5} C_p(\text{CH}_3\text{OH(l)})dT - \Delta H_{\text{vap}} - \int_{337,5}^{363} C_p(\text{CH}_3\text{OH(g)})dT - \int_{298}^{363} C_p(\text{O}_2)dT + \int_{298}^{363} [C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2\text{O})]dT$$

$$\Delta H_{363}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} \int_{298}^{363} [C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2\text{O})]dT - \int_{298}^{337,5} C_p(\text{CH}_3\text{OH(l)})dT - \int_{337,5}^{363} C_p(\text{CH}_3\text{OH(g)})dT - \int_{298}^{363} C_p(\text{O}_2)dT - \Delta H_{\text{vap}}$$

$$\boxed{\Delta H_{363}^{\circ} = -756,43 \text{ kJ}}$$

Exercice 2

1. Calcul des variations d'enthalpie ($\Delta H_R^\circ, 298K$) et d'entropie ($\Delta S_R^\circ, 298K$) standards de la réaction.



Calcul de ΔH_R° à $T_l = 298 K$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO})$$

$$\Delta H_R^\circ = -41,1 \text{ kJ}$$

Donc la réaction est exothermique dans le sens direct.

Calcul de ΔS_R° à $T_l = 298 K$

$$\Delta S_R^\circ = S_f^\circ(\text{CO}_2) + S_f^\circ(\text{H}_2) - S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S_f^\circ(\text{CO})$$

$$\Delta S_R^\circ = -42,4 \text{ J.K}^{-1} = -42,4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}$$

2.

- a. Expression de la relation entre la constante d'équilibre K_{p1} , le coefficient de dissociation à l'équilibre α_1 et la pression totale P_1 .

	CO(g)	+	$\text{H}_2\text{O(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2\text{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{(g)}$	
A t_0	n_0		n_0					n_{Total}
A t_0	$n_0(1-\alpha_1)$		$n_0(1-\alpha_1)$		$n_0\alpha_1$		$n_0\alpha_1$	$2n_0$

$$K_{p1} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{\alpha_1}{2} P_1 \times \frac{\alpha_1}{2} P_1}{\frac{(1-\alpha_1)}{2} P_1 \times \frac{(1-\alpha_1)}{2} P_1}$$

$$K_{p1} = \left(\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} \right)^2$$

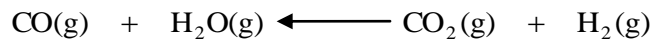
- b. Calcul de la valeur de la constante d'équilibre K_{p1} à $T_1 = 298 K$.

Puis qu'il reste 75% de CO à l'équilibre, donc il y'a dissociation de 25% de CO c'ad $\alpha_1 = 0,25$

$$K_{p1} = \left(\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} \right)^2 = 0,1111$$

- c. L'influence de l'augmentation de la température sur l'équilibre.

Une augmentation de la température déplace l'équilibre vers le sens endothermique, donc il y'a un déplacement de l'équilibre vers le sens indirect.



3.

- a. Calcul de la constante d'équilibre K_{p2} à $T_2 = 900 K$.

$$\Delta G_T^\circ + RT \ln K_p = 0 \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}}$$

Calcul de ΔH_T° , ΔS_T° , et ΔG_T° à $T_2 = 900^\circ\text{C}$

$$\Delta H_{900}^\circ = \Delta H_{298}^\circ = -41,1 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{900}^\circ = \Delta S_{298}^\circ = -42,4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}$$

$$\Delta G_{900}^\circ = \Delta H_{900}^\circ - T_2 \Delta S_{900}^\circ = \Delta H_{900}^\circ - 900 \cdot \Delta S_{900}^\circ$$

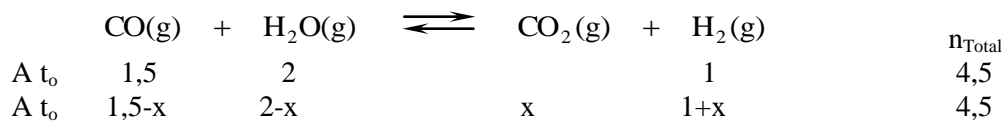
$$\Delta G_{900}^\circ = -2,94 \text{ kJ}$$

Calcul de K_{p2}

$$K_{p2} = e^{-\frac{\Delta G_{900}^\circ}{RT}} = e^{-\frac{2,94}{8,314 \cdot 10^{-3} \times 900}}$$

$$K_{p2} = 1,481$$

- b. Calcul du nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre pour un mélange initial à 900 K de 1,5 moles de CO, 2 moles de H₂O et 1 mole de H₂.



$$K_{p_2} = \frac{x \cdot (1+x)}{(1,5-x) \cdot (2-x)} = \frac{x^2 + x}{x^2 - 3,5x + 3}$$

$$(K_{p_2} - 1) \cdot x^2 - (3,5K_{p_2} + 1) \cdot x + 3K_{p_2} = 0$$

$$x = \frac{(3,5K_{p_2} + 1) \pm \sqrt{(3,5K_{p_2} + 1)^2 - 4(K_{p_2} - 1) \cdot 3K_{p_2}}}{2(K_{p_2} - 1)}$$

$$\boxed{x = 0,764}$$

$$n(\text{CO}) = 1,5 - x = 0,736 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2 - x = 1,236 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = x = 0,764 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 1 + x = 1,764 \text{ mol}$$

- c. Détermination du coefficient de dissociation à l'équilibre α_2 pour T₂ = 900 K.

$$\alpha_2 = \frac{n_{\text{dissocié}}(\text{CO})}{n_{\text{initial}}(\text{CO})} = \frac{x}{1,5}$$

$$\boxed{\alpha_2 = 50,93 \%}$$

- d. Calcul de la valeur de la température dans le cas où la constante d'équilibre $K_{p_2} = 1$

$$K_{p_2} = 1 \text{ or } \Delta G_T^\circ + RT \ln K_{p_2} = 0 \text{ donc } \Delta G_T^\circ = 0$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = 0$$

$$\boxed{T = \frac{\Delta H_T^\circ}{\Delta S_T^\circ} = 969,34 \text{ K}}$$

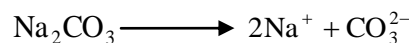
Exercice 3

1. Détermination du pH d'une solution obtenue en dissolvant 3 g de Na₂CO₃ dans 500 ml d'eau et de la nouvelle valeur du pH après addition à cette solution 150 ml de HCl 0,1 mol.l⁻¹

Calcul du volume du 1^{er} équivalence :

$$C_B V_B = C_A V_{e_1} \Rightarrow V_{e_1} = \frac{C_B V_B}{C_A} = \frac{m}{M \cdot C_A} = 283,2 \text{ ml}$$

Valeur du pH avant l'ajout de HCl



Le pH de la solution est celui de CO₃²⁻ qui est une base faible

$$\boxed{\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \log C_B) = 11,53}$$

Vérification des approximations :

$$\text{pH} > 7,5$$

$$\frac{K_{b2}}{C_B} = \frac{K_e}{K_{a2} C_B} = 3,52 \cdot 10^{-3} < 10^{-2}$$

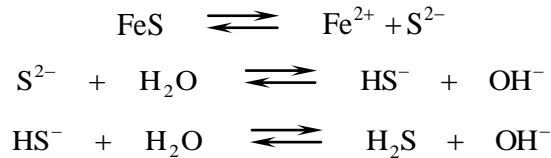
Valeur du pH après l'ajout de HCl

On le volume de HCl est $V_A = 150 \text{ ml}$ ($0 < V_A < V_{e1}$), donc le pH est celui de la solution tampon

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{V_{e1} - V_A}{V_A}$$

$\text{pH} = 10,25$

2. Calcul de la solubilité de FeS dans une solution de pH = 10 et pH = 3 saturée en H_2S , sachant que les constantes d'acidité successives de H_2S valent 10^{-7} et 10^{-14} et que le produit de solubilité de FeS est de $3,981 \cdot 10^{-19}$.



Détermination de la solubilité :

$$\begin{aligned}s &= [\text{Fe}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \\ s &= [\text{Fe}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] \times \left(\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} + \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} + 1 \right) = [\text{S}^{2-}] \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + 1 \right) \\ s^2 &= [\text{Fe}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + 1 \right) = K_s \times \left(\frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} + 1 \right) \\ s &= \sqrt{K_s \times \left(\frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} + 1 \right)}\end{aligned}$$

Pour $\text{pH}_1 = 10$

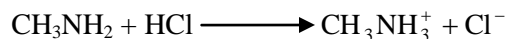
$s_1 = 6,313 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$

Pour $\text{pH}_2 = 3$

$s_2 = 1,995 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Exercice 4

1. L'équation bilan de ce dosage.



2. Détermination graphiquement du pH_E et du volume V_E versé à l'équivalence. Calcul de la concentration C_B de méthanimine.

D'après la courbe les coordonnées au point d'équivalence sont :

$$V_E = 8 \text{ ml} \qquad \text{pH}_E = 6$$

Calcul de la concentration C_B de méthanimine C_B

$$C_B V_B = C_A V_E \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_E}{V_B}$$

$C_B = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

3. Détermination du $\text{p}K_a$ du couple concerné.

On sait qu'à la demi-équivalence :

$\text{pH} = \text{p}K_a = 10,67$

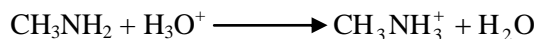
4. La valeur de la constante d'équilibre du dosage. Conclure.



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a}$$

$$K_{\text{eq}} = 4,64 \cdot 10^{10}$$

La constante d'équilibre est assez élevée dans la réaction est quasi-totale



5. Calcul du pH de la solution pour $V_A = 0$ ml et $V_A = V_E$.

Pour $V_A = 0$ ml : pH est celui de CH_3NH_2 qui est une base faible

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \log C_B) = 11,79$$

Vérification des approximations :

$$\begin{aligned} \text{pH} &> 7,5 \\ \frac{K_b}{C_B} &= \frac{K_e}{K_a C_B} = 5,8 \cdot 10^{-3} < 10^{-2} \end{aligned}$$

Pour $V_A = V_E$ ml : pH est celui de CH_3NH_3^+ qui est un acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]) = \frac{1}{2}\left(\text{p}K_a - \log \frac{C_B V_B}{V_B + V_E}\right)$$

$$\text{pH} = 6,01$$

6. Détermination de l'expression du pH = f(V_A et V_E) pour $0 < V_A < V_E$.

Pour $0 < V_A < V_E$, le pH est celui de la solution tampon

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} = \text{p}K_a + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{V_E - V_A}{V_A}$$

Correction du Contrôle 2 (2010-2011)

Exercice 1

1. Calcul des abondances des deux isotopes $^{69}_{31}\text{Ga}$ et $^{71}_{31}\text{Ga}$.

Soient a_1 et a_2 les abondances respectives des deux isotopes $^{69}_{31}\text{Ga}$ et $^{71}_{31}\text{Ga}$

$$M_{\text{Moy}} = \frac{a_1 \cdot P_1 + a_2 \cdot P_2}{100} \Rightarrow 100 \times M_{\text{Moy}} = a_1 \cdot P_1 + a_2 \cdot P_2$$

$$68,926 a_1 + 70,925 a_2 = 6972,3 \quad (1)$$

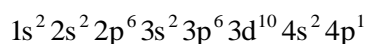
$$\text{Or } a_1 + a_2 = 100$$

$$68,926 a_1 + 68,926 a_2 = 6892,6 \quad (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow 1,999 a_2 = 79,7 \Rightarrow a_2 = 39,87 \%$$

$$\text{donc } a_1 = 60,13 \%$$

2. La configuration électronique du Gallium dans l'état fondamental



3. Calcul de la 1^{ère} énergie d'ionisation du Gallium.



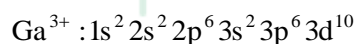
$$E_{I_1} = E_{\text{Ga}^+} - E_{\text{Ga}} = 2E_{4s}(\text{Ga}^+) - 3E_{4s4p}(\text{Ga})$$

$$E_{I_1} = -2 \times 13,6 \times \frac{[31 - (0,35 + 18 \times 0,85 + 10)]^2}{3,7^2} + 3 \times 13,6 \times \frac{[31 - (0,35 \times 2 + 18 \times 0,85 + 10)]^2}{3,7^2}$$

$$\boxed{E_{I_1} = 17,638 \text{ eV}}$$

4. Détermination de l'ion du Gallium le plus probable et du groupe et de la période de cet ion

D'après la configuration électronique de valence de Ga l'ion le plus probable est Ga^{3+} car toutes les couches de sa configuration électronique sont complètes, donc il est très stable.



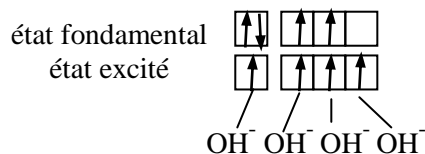
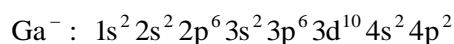
Ga^{3+} appartient au même groupe et à la même période que Ga c-à-d Ga^{3+} appartient à la 13^{ème} colonne et à la 4^{ème} période

5. La structure de Lewis de GaCl_3 , Ga_2O_3 , GaN et GaAsO_4 .

Composé	Structure de Lewis
GaCl_3	$\begin{array}{c} \text{Cl}^- - \text{Ga} - \text{Cl}^- \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} (-) \quad (+) \\ \text{Cl}^- - \text{Ga} = \text{Cl}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$
Ga_2O_3	$\langle \text{O} = \text{Ga} - \text{O} - \text{Ga} = \text{O} \rangle \longleftrightarrow \begin{array}{c} (+) \quad (-) \quad (-) \quad (+) \\ \text{IO} \equiv \text{Ga} - \text{O} - \text{Ga} \equiv \text{OI} \end{array}$
GaN	$\text{Ga} \equiv \text{N} \longleftrightarrow \begin{array}{c} (-) \quad (+) \\ \text{Ga} \equiv \text{N} \end{array}$
GaAsO_4	$\langle \text{O} = \text{Ga} - \text{O} - \text{As} = \text{O} \rangle \longleftrightarrow \begin{array}{c} (+) \quad (-) \quad (-) \quad (+) \\ \text{IO} \equiv \text{Ga} - \text{O} - \text{As} = \text{O} \end{array}$

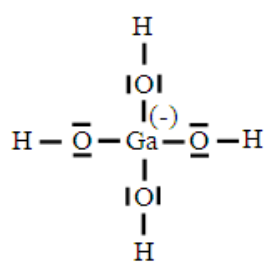
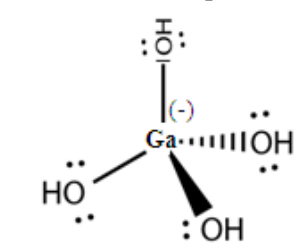
6. L'état d'hybridation du Gallium dans l'anion $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ et sa géométrie de répulsion

Etat d'hybridation



C'est l'hybridation sp^3 .

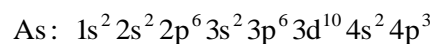
Géométrie de repulsion

Composé	Structure de Lewis	n+m	AX_nE_m	Géométrie de répulsion
$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$		4	AX_4	<p>Tetraédrique</p> 

Exercice 2

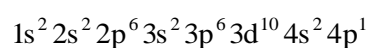
1. La configuration électronique :

- a. De l'atome de l'arsenic (As) à l'état fondamental.



- b. D'un atome X, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'arsenic et au même groupe que l'aluminium $_{13}\text{Al}$.

X ∈ à la 4^{ème} période et à la 13^{ème} colonne, donc la configuration électronique de X est :



Il s'agit du Gallium

2. Classement par ordre croissant le rayon atomique et l'énergie de la 1^{ère} ionisation des éléments suivants : $_{7}\text{N}$, $_{15}\text{P}$, $_{33}\text{As}$, $_{51}\text{Sb}$, $_{83}\text{Bi}$.

On sait que le long d'une colonne le rayon atomique (r) augmente et l'énergie d'ionisation (I) diminue, donc :

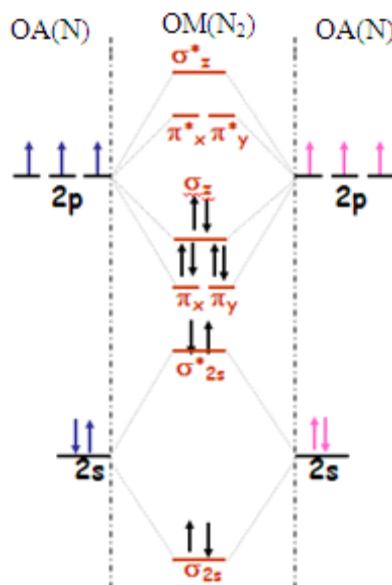
$$r_{\text{N}} < r_{\text{P}} < r_{\text{As}} < r_{\text{Sb}} < r_{\text{Bi}}$$

$$I_{\text{Bi}} < I_{\text{Sb}} < I_{\text{As}} < I_{\text{P}} < I_{\text{N}}$$

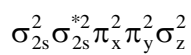
3.

a. Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de N₂.

Pour l'azote Z=7 donc le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est avec interaction sp.
Les orbitales moléculaires π_x, π_y sont plus stable que σ_z



b. La configuration électronique de N₂



c. Détermination de l'indice de liaison et de la nature des liaisons de N₂.

Indice de liaison : I_l

$$I_l = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

Nature des liaisons de N₂

Il s'agit d'une liaison σ et de deux liaisons π

d. Classement par ordre décroissant des longueurs de liaison de N₂, N₂⁻, N₂⁺ et N₂²⁻

	N ₂	N ₂ ⁻	N ₂ ⁺	N ₂ ²⁻
Configuration électronique	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*1}$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^1$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$
Indice de liaison	3	2,5	2,5	2
Nature de liaisons	1 σ et 2 π	1 σ et 1,5 π	0,5 σ et 2 π	1 σ et 1 π

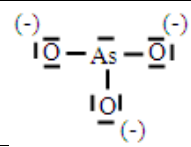
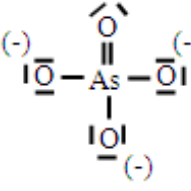
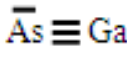
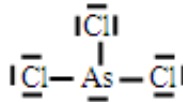
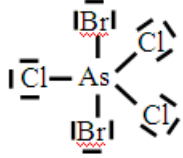
On sait que plus l'ordre augmente, plus la longueur de liaison diminue. De plus, la liaison π est plus courte que la liaison σ .

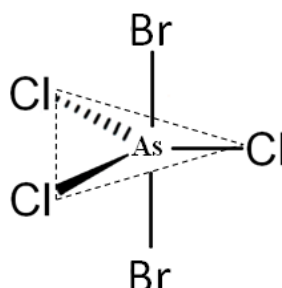
Donc on conclut que :

$$d_{N_2^{2-}} > d_{N_2^-} > d_{N_2^+} > d_{N_2}$$

4.

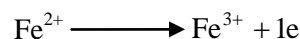
a. Remplissage du tableau

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX _n E _m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
AsO ₃ ³⁻		4	AX ₃ E	Tétraédrique	Pyramide à base triangulaire	sp ³
AsO ₄ ³⁻		4	AX ₄	Tétraédrique	Tétraédrique	sp ³
AsGa		2	AXE	Linéaire	linéaire	sp
AsCl ₃		4	AX ₃ E	Tétraédrique	Pyramide à base triangulaire	sp ³
AsBr ₂ Cl ₃		5	AX ₅	Bipyramide à base triangulaire	Bipyramide à base triangulaire	sp ³ d

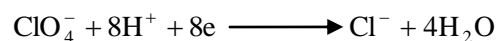
b. La géométrie spatiale la plus stable de AsBr₂Cl₃Exercice 3

1. Les demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes.

L'électrode A c'est l'anode :



L'électrode B c'est la cathode :

2. Calcul du potentiel d'électrode de la cathode sachant que le potentiel standard du couple $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ est $E_B^\circ = 1,39 \text{ V}$.

$$E_B = E_B^\circ + \frac{0,06}{8} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Cl}^-]} \right) = E_B^\circ + \frac{0,06}{8} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]}{[\text{Cl}^-]} \right) - 0,06 \cdot \text{pH}$$

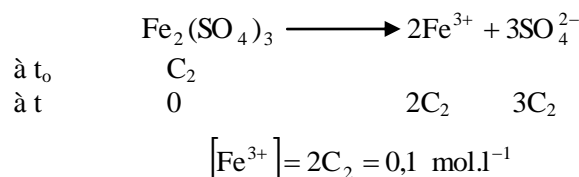
HClO₄ est un acide fort donc pH = - log C_A = - log 0,01 = 2

$$E_B = 1,265 \text{ V}$$

3. Calcul du potentiel standard de l'électrode A.

$$E_A = E_A^o + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) = E_B - \Delta E = 0,747 \text{ V}$$

Calcul de la concentration de Fe^{3+}



Calcul de E_A^o

$$E_A = E_A^o + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) = E_A^o \quad ([Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1})$$

$$\boxed{E_A^o = 0,747 \text{ V}}$$

4. Calcul de la constante d'équilibre K lorsque la pile est utilisée. Conclure

$$K_{eq} = 10^{\frac{n \cdot \Delta E^o}{0,06}} = 10^{\frac{8 \cdot \Delta E^o}{0,06}} = 5,83 \cdot 10^{85}$$

K_{eq} est assez élevée donc la réaction est quasi-totale

5. Détermination du pH de début de précipitation de $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$.

Détermination du pH de début de précipitation de $Fe(OH)_2$

$$[Fe^{2+}] \times [OH^-]^2 > K_{s_1} \Rightarrow [OH^-] > \sqrt{\frac{K_{s_1}}{[Fe^{2+}]}} \Rightarrow [H_3O^+] < \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_{s_1}}{[Fe^{2+}]}}} \Rightarrow pH > -\log \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_{s_1}}{[Fe^{2+}]}}}$$

$$pH > 6,345$$

Détermination du pH de début de précipitation de $Fe(OH)_3$

$$[Fe^{3+}] \times [OH^-]^3 > K_{s_2} \Rightarrow [OH^-] > \sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{[Fe^{3+}]}} \Rightarrow [H_3O^+] < \frac{K_e}{\sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{[Fe^{3+}]}}} \Rightarrow pH > -\log \frac{K_e}{\sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{[Fe^{3+}]}}}$$

$$\boxed{pH > 1,472}$$

6. L'expression du potentiel d'électrode A en fonction de K_{s_1} , K_{s_2} et pH. Et calcul de sa valeur et ΔE .

Calcul de E_A et ΔE

$$E_A = E_A^o + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) = E_A^o + 0,06 \log \left(\frac{K_{s_2}}{[OH^-]^3} \times \frac{[OH^-]^2}{K_{s_1}} \right) = E_A^o + 0,06 \log \left(\frac{K_{s_2}}{[OH^-] \times K_{s_1}} \right)$$

$$\boxed{E_A = E_A^o + 0,06 \left(\log \left(\frac{K_{s_2}}{K_{s_1} K_e} \right) - pH \right)}$$

$$\text{Pour } [NaOH] = 0,1 \text{ M} \Rightarrow pH = 14 + \log C_B = 13$$

$$E_A = 0,2505 - 0,06pH$$

$$\boxed{E_A = -0,5295 \text{ V}}$$

Donc

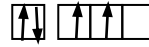
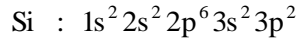
$$\boxed{\Delta E = E_B - E_A = 1,7945 \text{ V}}$$

Correction du rattrapage (2010-2011)

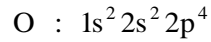
Exercice 1

1. Détermination de la valeur de m L'ion silicate $(\text{SiO}_4)^{-m}$

Configuration électronique



L'ion le plus stable est Si^{4+}



L'ion le plus stable est O^{2-}

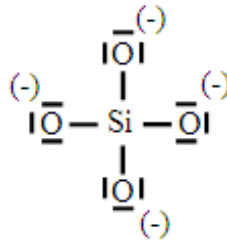
Pour $(\text{SiO}_4)^{-m}$

$$\text{NO}(\text{Si}) + 4 \times \text{NO}(\text{O}) = -m \Rightarrow 4 - 8 = -4 = -m$$

$$m = 4$$

Donc l'ion silicate le plus stable est $(\text{SiO}_4)^{-4}$

2. La représentation de Lewis de $(\text{SiO}_4)^{-4}$.



3. Calcul de l'énergie totale de Si. Puis Calcul de l'énergie de la 2^{ème} ionisation de Si.

Calcul de l'énergie totale

$$E_{\text{Si}} = 2E_{1s} + 8E_{2s2p} + 4E_{3s3p}$$

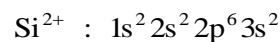
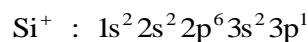
$$E_{1s} = -13,6 \times \frac{[14 - 0,31]^2}{1^2} = -2548,859 \text{ eV}$$

$$E_{2s2p} = -13,6 \times \frac{[14 - (0,35 \times 7 + 2 \times 0,85)]^2}{2^2} = -329,8765 \text{ eV}$$

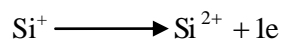
$$E_{3s3p} = -13,6 \times \frac{[14 - (0,35 \times 3 + 8 \times 0,85 + 2)]^2}{3^2} = -26,025 \text{ eV}$$

$$E_{\text{Si}} = -7840,83 \text{ eV}$$

Configuration électronique de Si^+ et Si^{2+} .



Calcul de l'énergie de la 2^{ème} ionisation de Si



$$E_{I_2} = E_{\text{Si}^{2+}} - E_{\text{Si}^+} = 2E_{3s}(\text{Si}^{2+}) - 3E_{3s3p}(\text{Si}^+)$$

$$E_{I_2} = -2 \times 13,6 \times \frac{[14 - (0,35 \times 2 + 8 \times 0,85 + 2)]^2}{3^2} + 3 \times 13,6 \times \frac{[14 - (0,35 + 8 \times 0,85 + 2)]^2}{3^2}$$

$$E_{I_2} = 20,71 \text{ eV}$$

Exercice 2

1. Détermination des électronégativités des atomes ^9F et ^{17}Cl selon Pauling.

$$\chi_{AB} = \chi_B - \chi_A = 0,102 \times \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}} \quad \text{avec B est plus électronégatif que A}$$

Calcul de χ_F

$$\chi_{\text{HF}} = \chi_F - \chi_H \Rightarrow \chi_F = \chi_{\text{HF}} + \chi_H = 0,102 \times \sqrt{E_{\text{HF}} - \sqrt{E_{\text{H}_2} \times E_{\text{F}_2}}} + \chi_H$$

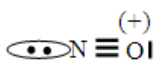
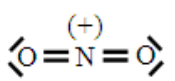
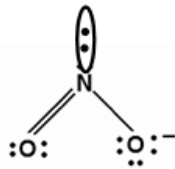
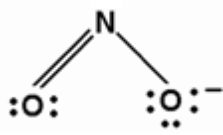
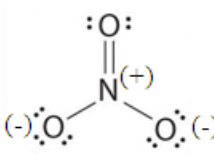
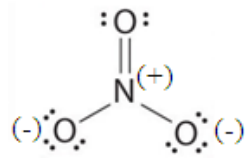
$\chi_F = 3,985$

Calcul de χ_{Cl}

$$\chi_{\text{HCl}} = \chi_{\text{Cl}} - \chi_H \Rightarrow \chi_{\text{Cl}} = \chi_{\text{HCl}} + \chi_H = 0,102 \times \sqrt{E_{\text{HCl}} - \sqrt{E_{\text{H}_2} \times E_{\text{Cl}_2}}} + \chi_H$$

$\chi_{\text{Cl}} = 3,253$

2. Remplissage du tableau.

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX_nE_m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
NO^+	$\text{N} \equiv \text{O}^+$	2	AXE	Linéaire 	Linéaire $\text{N} \equiv \text{O}^+$	sp
NO_2^+	$\text{O}=\text{N}=\text{O}^+$	2	AX ₂	Linéaire 	Linéaire $\text{O}=\text{N}=\text{O}^+$	sp
NO_2^-	$\text{O}^--\text{N}=\text{O}$	3	AX ₂ E	Triangulaire 	Forme coudée 	sp ²
NO_3^-	$\text{O}=\text{N}(\text{O}^-)=\text{O}$	3	AX ₃	Triangulaire 	Triangulaire 	sp ²

3. Calcul de l'énergie d'émission

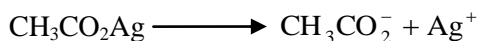
On sait que :

$$\Delta E_{\text{émission}} = -h\nu = -\frac{hC}{\lambda}$$

$\Delta E_{\text{émission}} = -3,0293 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -1,891 \text{ eV}$

Exercice 3

1. L'équilibre de dissociation de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$.



2. Détermination de la solubilité de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ et des concentrations maximales en Ag^+ et en CH_3CO_2^- .

$$K_s = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{Ag}^+]$$

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{COH}] \Rightarrow S = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \text{ Car } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \text{ est négligeable}$$

$$K_s = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{Ag}^+] = S^2$$

$$S = \sqrt{K_s} = 4,4721 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = S = 4,4721 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

3. On prépare une solution B en introduisant, sans variation de volume, 10^{-2} moles d'acétate d'argent dans 50 ml d'eau pure. La solution B est elle saturée ?

$$[\text{CH}_3\text{COAg}] = \frac{n}{V} = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{Ag}^+] = 0,2^2 = 0,04 > K_s = 2 \cdot 10^{-3}$$

Donc il y'a précipitation de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$, cela veut dire que la solution B est saturée

4. Calcul, à l'aide de la formule d'approximation usuelle adaptée et en vérifiant vos hypothèses, du pH de la solution B.

La solution B est constituée d'une base faible CH_3CO_2^-

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \log C_B) = 8,725$$

Vérification des approximations

$$\text{pH} > 7,5 \Rightarrow [\text{OH}^-] \ggg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\frac{K_b}{C_B} = \frac{K_e}{K_a C_B} = 3,15 \cdot 10^{-9} < 10^{-2} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \ggg [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

5. La solubilité de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ dans la solution B (Faire le calcul sans négliger $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$)

$$K_s = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{Ag}^+]$$

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{COH}] \Rightarrow S = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times \left(1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COH}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \right)$$

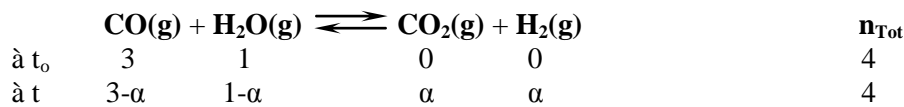
$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \Rightarrow S^2 = [\text{Ag}^+]^2 = [\text{Ag}^+] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

$$S = \sqrt{K_s \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)}$$

$$S = 4,4724 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice 4

1. Calcul de la pression totale P_T à l'équilibre.



$$P_o V = n_o RT$$

$$P_i V = n_i RT$$

$$\frac{P_o}{P_i} = \frac{n_o}{n_i} \quad \text{or} \quad n_o = n_i = 4 \quad \text{donc} \quad \boxed{P_i = P_o = 2 \text{ bar}}$$

2. Calcul du coefficient de dissociation α_1 à $T=450 \text{ K}$ sachant que $K_{p_1} = 0,63$.

$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha_1^2}{(3-\alpha_1)(1-\alpha_1)} = \frac{\alpha_1^2}{\alpha_1^2 - 4\alpha_1 + 3}$$

$$(K_{p_1} - 1)\alpha_1^2 - 4K_{p_1}\alpha_1 + 3K_{p_1} = 0$$

$$\alpha_1 = \frac{4K_{p_1} \pm \sqrt{(4K_{p_1})^2 - 4 \times 3K_{p_1}(K_{p_1} - 1)}}{2(K_{p_1} - 1)}$$

$$\boxed{\alpha_1 = 0,6818 = 68,18 \%}$$

3. Calcul de la constante d'équilibre K_{p_2} à $T_2 = 900 \text{ K}$, sachant qu'il reste 5 % de H_2O

Il reste 5 % de H_2O donc il y'a dissociation de 95 % de $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \alpha_2 = 0,95$

$$K_{p_1} = \frac{\alpha_2^2}{(3-\alpha_2)(1-\alpha_2)} = 8,8049$$

4. Calcul de la valeur de la variation d'enthalpie ΔH

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$$

$$\boxed{\Delta H = 4,7472 \text{ kcal}}$$

Correction du Contrôle 1 (2011-2012)

Exercice 1

1. Calcul du pH d'une solution d'ammoniac (NH_3) de concentration égale à $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ en appliquant la formule adéquate et en vérifiant les approximations habituelles.

NH_3 est une base faible :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log[\text{NH}_3])$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(9,2 + \log 10^{-1})$$

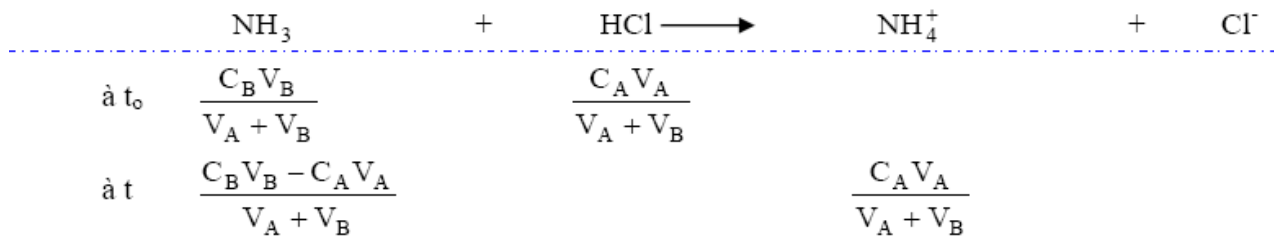
$$\text{pH} = 11,1$$

Vérification des approximations :

- $\text{pH} > 7,5$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$
- $\frac{K_b}{C_b} = \frac{K_e}{K_a C_b} = 1,58 \cdot 10^{-4} < 10^{-2}$ donc $[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NH}_3]$

2. calcul des volumes de HCl (V_A) et de NH_3 (V_B) nécessaires à la réalisation d'une solution tampon à $\text{pH} = 9,5$ sachant que le volume total est de 100 ml.

Réaction :



Comme la solution finale est une solution tampon, alors :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A}\right)$$

Or $C_A = C_B$ et $V = V_A + V_B = 100 \text{ mL}$ donc :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{V_B - V_A}{V_A}\right) = \text{pK}_a + \log\left(\frac{100 - 2 \cdot V_A}{V_A}\right)$$

$$\frac{100 - 2 \cdot V_A}{V_A} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)}$$

$$V_A = \frac{100}{2 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)}} = \frac{100}{2 + 10^{(9,5 - 9,2)}}$$

$$\text{- } \underline{V_A = 25 \text{ mL}}$$

$$\text{- } \underline{V_B = 75 \text{ mL}}$$

4. Calcul de la concentration en acide fluorhydrique et en chlorure d'ammonium.

Il s'agit du dosage d'un mélange d'acides faibles de volume $V_m = 10 \text{ mL}$ par une base forte, donc on dose au 1^{er} point d'équivalence l'acide faible possédant le petit pK_a (càd l'acide HF de concentration C_1) et 2^{ème} point d'équivalence on dose NH_4^+ de concentration C_2 .

Au 1^{er} point d'équivalence :

$$C_1 V_m = C_B V_{e1}$$

$$C_1 = \frac{C_B V_{e1}}{V_m} = \frac{0,045 \cdot 10}{10}$$

$$\underline{C_1 = 0,045 \text{ mol.L}^{-1}}$$

Au 2^{ème} point d'équivalence :

$$C_2 V_m = C_B (V_{e2} - V_{e1})$$

$$C_2 = \frac{C_B (V_{e2} - V_{e1})}{V_m} = \frac{0,045 \cdot 5,5}{10}$$

$$\underline{C_2 = 0,02475 \text{ mol.L}^{-1}}$$

4. On dispose d'une solution (S) d'un acide AH de concentration $C_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

a- Le pH de la solution (S) est égal à 2,9. L'acide AH est-il un acide fort ou faible? Justifier la réponse.

Si l'acide AH est un acide fort, il faut que le $\text{pH} = -\log C_a$.

Or on a

$$\text{pH} = 2,9 \neq -\log(2 \cdot 10^{-2}) = 1,7$$

donc l'acide AH est un acide faible

b- Calcul de la valeur du pKa si l'acide AH est un acide faible.

On sait que pour un acide faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log[\text{AH}])$$

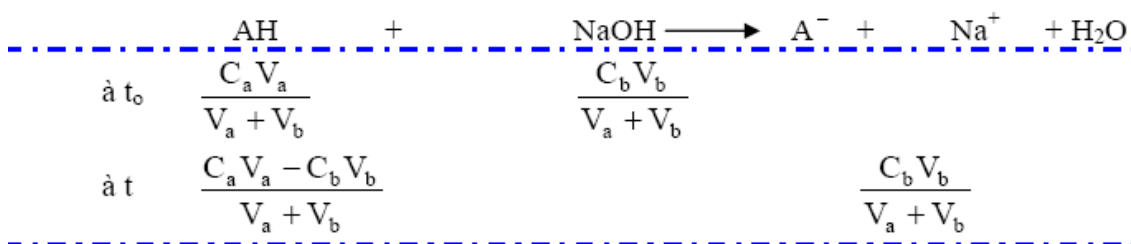
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log C_a)$$

$$\text{pKa} = 2\text{pH} + \log C_a = 2 \cdot (2,9) + \log 2 \cdot 10^{-2}$$

$$\underline{\text{pKa} = 4,101}$$

c- Calcul du pH.

Réaction :



Comme la solution finale est une solution tampon, alors :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}\right) = 4,101 + \log\left(\frac{0,1 \cdot 15}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 100 - 0,1 \cdot 15}\right)$$

$$\underline{\text{pH} = 4,578}$$

Exercice 2

1. Calcul de la solubilité de chaque sel ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$) dans l'eau.

Calcul de la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$$

$$S_1 = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{1} = \frac{[\text{OH}^-]}{2}$$

$$K_{S1} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow K_{S1} = S_1 \cdot (2 \cdot S_1)^2 = 4 \cdot S_1^3$$

$$S_1 = \sqrt[3]{\frac{K_{S1}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4,9 \cdot 10^{-17}}{4}}$$

$$\underline{S_1 = 2,305 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Calcul de la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$$

$$S_2 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{1} = \frac{[\text{OH}^-]}{3}$$

$$K_{S2} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \Rightarrow K_{S2} = S_2 \cdot (3 \cdot S_2)^3 = 27 \cdot S_2^4$$

$$S_2 = \left(\frac{K_{S2}}{27} \right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{2,8 \cdot 10^{-39}}{27} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$$\underline{S_2 = 1,009 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$S_2 < S_1$ donc $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est très soluble par rapport à $\text{Fe}(\text{OH})_3$

2.

- a. Détermination du domaine du pH de précipitation d'hydroxyde de fer II ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) seul, ainsi que celui d'hydroxyde de fer III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) seul.

Domaine du pH de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$K_{S1} < [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-] > \sqrt{\frac{K_{S1}}{[\text{Fe}^{2+}]}} \Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} > \sqrt{\frac{K_{S1}}{[\text{Fe}^{2+}]}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_{S1}}{[\text{Fe}^{2+}]}}} \Rightarrow \text{pH} > -\log \left(\frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_{S1}}{[\text{Fe}^{2+}]}}} \right) = 14 + \frac{1}{2} \log \frac{K_{S1}}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\underline{\text{pH} > 6,345}$$

Domaine du pH de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$K_{S2} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \Rightarrow [\text{OH}^-] > \sqrt[3]{\frac{K_{S2}}{[\text{Fe}^{3+}]}} \Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} > \sqrt[3]{\frac{K_{S2}}{[\text{Fe}^{3+}]}}$$

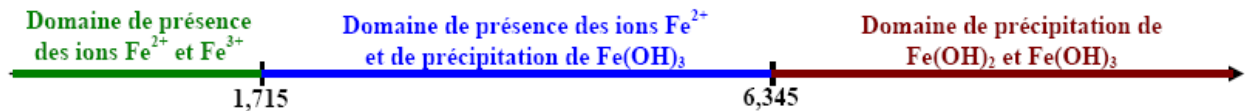
$$[\text{H}_3\text{O}^+] < \frac{K_e}{\sqrt[3]{\frac{K_{S2}}{[\text{Fe}^{3+}]}}} \Rightarrow \text{pH} > -\log \left(\frac{K_e}{\sqrt[3]{\frac{K_{S2}}{[\text{Fe}^{3+}]}}} \right) = 14 + \frac{1}{3} \log \frac{K_{S2}}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\underline{\text{pH} > 1,715}$$

donc $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite avant $\text{Fe}(\text{OH})_2$

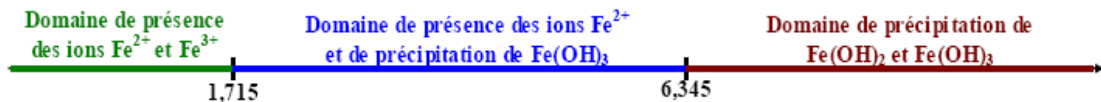
- b. Le précipité qui apparaît en premier lieu lorsqu'on ajoute la soude ?

Domaine du pH de précipitation :



le précipité qui apparaît en premier lieu lorsqu'on ajoute la soude est $\text{Fe}(\text{OH})_3$ car il possède une solubilité très faible et la valeur du pH de début précipitation est inférieur à celle de $\text{Fe}(\text{OH})_2$

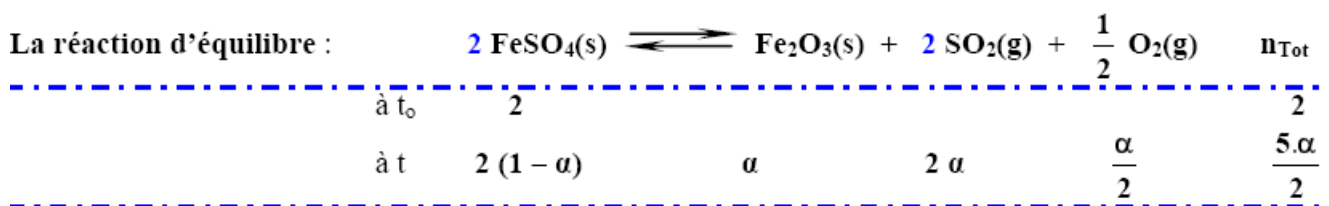
- c. Détermination de l'intervalle de pH qu'on doit maintenir la solution S pour qu'un seul précipité soit présent.



Pour avoir un seul précipité il faut travailler à $1,715 \leq \text{pH} \leq 6,345$ (domaine du pH de précipitation unique de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et de la solubilisation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$).

Exercice 3 : (la constante des gaz parfaits est égale à $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

1. Calcul de la constante d'équilibre relative aux pressions K_{p1} à 928 K.



Expression des pressions partielles :

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{n(\text{SO}_2)}{n_{\text{Tot}}} \cdot P = \frac{2\alpha}{\frac{5\alpha}{2}} \cdot P = \frac{4}{5} \cdot P \quad \text{et} \quad P_{\text{O}_2} = \frac{n(\text{O}_2)}{n_{\text{Tot}}} \cdot P = \frac{\frac{\alpha}{2}}{\frac{5\alpha}{2}} \cdot P = \frac{1}{5} \cdot P$$

Calcul de K_{p1} :

$$K_{p1} = P_{\text{SO}_2}^2 \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}} = \left(\frac{4}{5} P \right)^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{5} P}$$

$$K_{p1} = 0,2862 \cdot (P)^{\frac{5}{2}} = 0,2862 \cdot (0,836)^{\frac{5}{2}}$$

$K_{p1} = 0,1829$

2. Calcul de la valeur du coefficient de dissociation α_1 .

Comme les gaz sont des gaz parfaits donc on a :

$$PV = nRT$$

$$\text{Or } n_{\text{Tot}} = \frac{5}{2} \alpha_1 \Rightarrow n_{\text{Tot}} = \frac{PV}{RT} = \frac{5}{2} \alpha_1 \Rightarrow \alpha_1 = \frac{2PV}{5RT} = \frac{2 \cdot (0,836) \cdot 1}{5 \cdot (0,082) \cdot 928}$$

$$\alpha_1 = 4,394 \cdot 10^{-3}$$

$\alpha_1 = 0,439\%$

3. Expression en fonction du coefficient de dissociation α , le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre. Dédution de leurs valeurs.

L'expression du nombre de moles des différents constituants à l'équilibre :

$$n_{\text{FeSO}_4} = 2 - 2\alpha$$

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \alpha$$

$$n_{\text{SO}_2} = 2\alpha$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2}$$

Calcul des valeurs des nombres de moles :

$$n_{\text{FeSO}_4} = 1,9912 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 4,394.10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{SO}_2} = 8,789.10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 2,197.10^{-3} \text{ mol}$$

4. Calcul de la constante d'équilibre K_{p2} à $T_2 = 1085 \text{ K}$, sachant que la pression totale $P_2 = 2,225 \text{ atm}$ et qu'il reste 90% de FeSO_4 .

Calcul de K_{p2} :

$$K_{p2} = P_{\text{SO}_2}^2 \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}} = \left(\frac{4}{5}P_2\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{5}P_2}$$

$$K_{p2} = 0,2862.(P_2)^{\frac{5}{2}} = 0,2862.(2,225)^{\frac{5}{2}}$$

$$\underline{K_{p2} = 2,1136}$$

5. Calcul de la valeur de la variation d'enthalpie ΔH (en kJ.mol^{-1}) en supposant qu'elle demeure constante dans l'intervalle de température $[928 \text{ K}, 1085 \text{ K}]$.

D'après la loi de Van't Hoff :

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\ln \left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = \frac{8,314.10^{-3}.928.1085}{1085 - 928} \ln \left(\frac{2,1136}{0,1829} \right)$$

$$\underline{\Delta H = 130,482 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

6. Calcul de ΔG (en kJ.mol^{-1}) à $T = 1085 \text{ K}$.

On sait que :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + R.T.\text{Ln}K_p$$

Or à l'équilibre :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + R.T.\text{Ln}K_p = 0$$

Donc

$$\Delta G_T^\circ = -R.T.\text{Ln}K_p$$

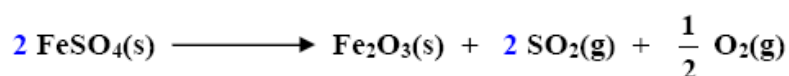
Pour $T=1085 \text{ K}$

$$\Delta G_{T_2}^\circ = -8,314.10^{-3}.1085.\text{Ln}(2,1136)$$

$$\underline{\Delta G_{T_2}^\circ = -6,751 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

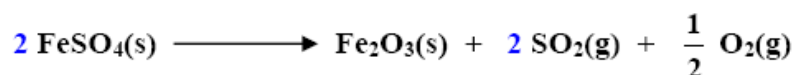
7. L'effet de l'augmentation de la température sur l'équilibre

Une augmentation de la température déplace l'équilibre vers le sens endothermique. Dans notre cas c'est le sens direct



8. L'influence de la diminution de la pression sur l'équilibre.

Une diminution de la pression déplace l'équilibre vers le sens correspondant à l'augmentation du nombre de mole à l'état gaz. Dans notre cas c'est le sens direct

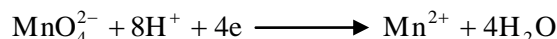


Correction du Contrôle 2 (2011-2012)

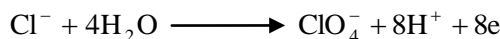
Exercice 1

1. Les demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes et La réaction d'oxydoréduction.

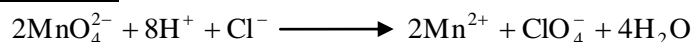
La demi-pile A :



La demi-pile B :



La réaction d'oxydoréduction

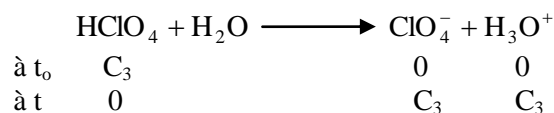


2. Calcul du potentiel d'électrode de l'anode sachant que le potentiel standard du couple $\text{ClO}_4^- / \text{Cl}^-$ est $E_B^\circ = 1,39 \text{ V}$.

$$E_B = E_B^\circ + \frac{0,06}{8} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Cl}^-]} \right) = E_B^\circ + \frac{0,06}{8} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-]}{[\text{Cl}^-]} \right) - 0,06 \cdot \text{pH}$$

Calcul de $[\text{H}^+]$:

HClO_4 est un acide fort donc la réaction de sa dissociation est totale



donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_3$

Calcul de E_B :

$$E_B = E_B^\circ + \frac{0,06}{8} \log \left(\frac{[\text{ClO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Cl}^-]} \right) = E_B^\circ + \frac{0,06}{8} \log \left(\frac{C_3^9}{C_4} \right)$$

$E_B = 1,2648 \text{ V}$

3. Calcul du potentiel standard de l'électrode A (couple redox $\text{MnO}_4^{2-} / \text{Mn}^{2+}$) sachant que le pH est identique à celui de la demi-pile B.

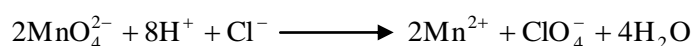
$$\begin{aligned} E_A &= E_A^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^{2-}] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = E_B + \Delta E \\ E_A^\circ &= E_B + \Delta E - \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^{2-}] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \\ E_A^\circ &= E_B + \Delta E - \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{C_1 \times C_3^8}{C_2} \right) \end{aligned}$$

$E_B^\circ = 1,74 \text{ V}$

4. Calcul de la constante d'équilibre K lorsque la pile est utilisée. Conclusion

$$K_{\text{eq}} = 10^{\frac{8 \times \Delta E^\circ}{0,06}} = 4,64 \cdot 10^{46}$$

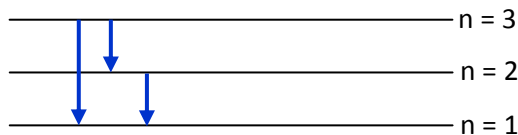
La constante d'équilibre est assez élevée donc la réaction d'oxydoréduction est totale



Exercice 2

1. Le nombre de raies émises lors du retour à l'état fondamental. Calcul dans chaque cas de la fréquence et de la longueur d'onde du photon émis.

Lors du retour de l'électron de l'état excité $n = 3$ à l'état fondamental $n = 1$, il y aura l'émission de 3 raies différentes.



Calcul de la fréquence et de la longueur d'onde de chaque raie

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = R_H \times Z^2 \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ avec } p < n$$

Transition	Fréquence (Hz)	Longueur d'onde (nm)
n=3 à n=1	$1,143 \cdot 10^{16}$	26,25
n=3 à n=2	$7,313 \cdot 10^{16}$	4,102
n=2 à n=1	$6,1706 \cdot 10^{16}$	4,862

- 3- de la longueur d'onde de la raie limite et la variation d'énergie correspondante.

Calcul de la longueur d'onde

Série de Paschen : $p = 3$

Raie limite : $n = \infty$

Il s'agit de la transition $\infty \longrightarrow 3$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \times Z^2 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = \frac{4R_H}{9}$$

$$\lambda = \frac{9}{4R_H} = 205,105 \text{ nm}$$

Calcul de ΔE

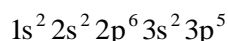
$$\Delta E = E_3 - E_\infty = -\frac{hC}{\lambda} = -R_H \times hC \times Z^2 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = -\frac{4R_H \times hC}{9}$$

$$\Delta E = -9,683 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -6,044 \text{ eV}$$

Exercice 3

Le chlore est constitué de 2 isotopes stables : $^{35}_{17}\text{Cl}$ et $^{37}_{17}\text{Cl}$

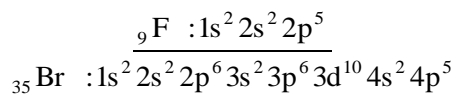
1. La configuration électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental



2. Période, colonne et bloc de Cl Citation de deux autres éléments de cette famille.

Le chlore appartient à la 3^{ème} période, à la 17^{ème} colonne et au Bloc P

Les éléments de la même famille possèdent la même configuration électronique de valence ($ns^2 np^5$), donc les deux éléments sont :



3. L'évolution des rayons atomiques au sein de famille des halogènes.

Le long d'une colonne le rayon atomique augmente du haut vers le bas du tableau périodique

$$r_F < r_{Cl} < r_{Br} < r_I$$

4. La composition en particules élémentaires des noyaux de chacun des isotopes

Isotope	Nombre de protons	Nombre de neutrons
$^{35}_{17}\text{Cl}$	17	18
$^{37}_{17}\text{Cl}$	17	20

5. Calcul des abondances des deux isotopes.

Soit a est l'abondance de $^{35}_{17}\text{Cl}$ et b est celle de $^{37}_{17}\text{Cl}$

$$M_{\text{Moy}} = \frac{a.P_1 + b.P_2}{100} \Rightarrow 100 \times M_{\text{Moy}} = a.P_1 + b.P_2$$

$$34,969a + 36,966b = 3545,3 \quad (1)$$

$$\text{Or } a + b = 100$$

$$34,969a + 34,969b = 3496,9 \quad (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow 1,997b = 48,4 \Rightarrow b = 24,24 \%$$

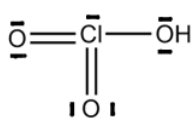
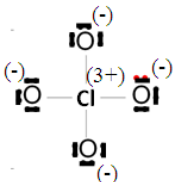
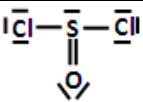
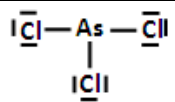
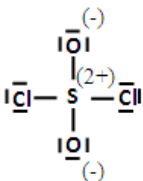
$$\text{donc } a = 75,76 \%$$

Exercice 4

1. Le nombre d'oxydation du chlore dans chaque espèce chimique

Espèce chimique	HClO	HClO ₂	HClO ₃	ClO ₄ ⁻
Nombre d'oxydation du chlore	+1	+3	+5	+7

2. Remplissage du tableau

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX _n E _m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
HClO ₃		4	AX ₃ E	Tétraédrique	Pyramide à base triangulaire	sp ³
ClO ₄ ⁻		4	AX ₄	Tétraédrique	Tétraédrique	sp ³
OSCl ₂		4	AX ₃ E	Tétraédrique	Pyramide à base triangulaire	sp ³
AsCl ₃		3	AX ₃	Triangulaire	Triangulaire	Sp ³
O ₂ SCl ₂		4	AX ₃	Tétraédrique	Tétraédrique	sp ³

Exercice 5

1. Calcul de l'énergie de la première ionisation en eV et en J/mol.

$$\begin{aligned}
 & \text{F} \longrightarrow \text{F}^+ + \text{le} \\
 & E_{I_1} = E_{\text{F}^+} - E_{\text{F}} = 6E_{2s2p}(\text{F}^+) - 7E_{2s2p}(\text{F}) \\
 & E_{I_2} = -6 \times 13,6 \times \frac{[9 - (5 \times 0,35 + 2 \times 0,85)]^2}{2^2} + 3 \times 13,6 \times \frac{[9 - (6 \times 0,35 + 2 \times 0,85)]^2}{2^2} \\
 & \boxed{E_{I_2} = 15,181 \text{ eV} = 1464,79 \text{ kJ.mol}^{-1}}
 \end{aligned}$$

2. Calcul de la valeur de l'énergie de fixation électronique du fluor.

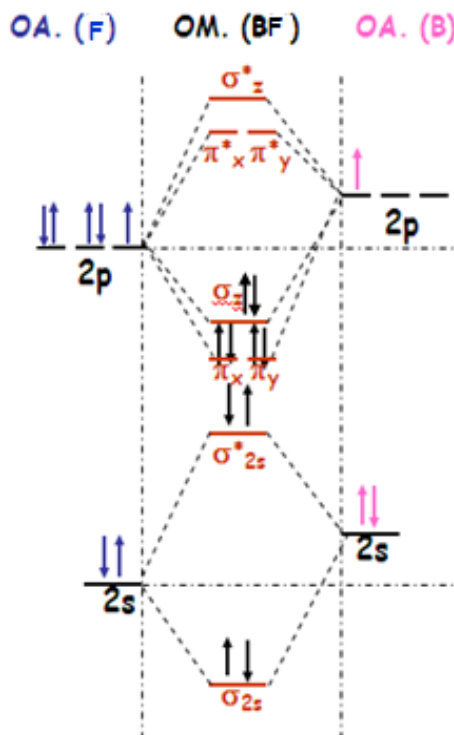
On sait que $\chi_{\text{F}}^{\text{M}} = \frac{E_{I_1} + \text{AE}}{2}$

donc $\text{AE} = 2 \times \chi_{\text{F}}^{\text{M}} - E_{I_1}$

$\boxed{\text{AE} = 5,619 \text{ eV}}$

3. Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de BF avec Z(Bore) = 5

Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de BF c'est un diagramme avec interaction sp



4. La configuration électronique de BF.

$$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$$

5. Calcul de l'indice de liaison et la nature des liaisons de BF.

L'indice de liaison

$$\boxed{I_1 = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3}$$

La nature des liaisons de BF

1 liaison σ et 2 liaisons π

Exercice 1

1. Détermination du pKa du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$.

La solution préparée est une solution tampon contenant une base faible (CH_3NH_2) et son acide conjugué CH_3NH_3^+ dont les concentrations respectives sont :

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = \frac{0,5}{31,06 \times 0,5} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \frac{20}{67,52 \times 0,5} = 0,59 \text{ mol.l}^{-1}$$

Donc la solution est une solution Tampon.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} \Rightarrow \text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}$$

$$\boxed{\text{pKa} = 9,39 - \log \frac{3,2 \cdot 10^{-2}}{0,59} = 10,655}$$

2. On ajoute 1 g de NaOH solide (masse molaire est 40 g.mol^{-1}) à la précédente solution sans variation de volume. Calcul de la valeur du pH

La concentration de NaOH :

$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{40 \times 0,5} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Et celles de la base et de l'acide conjugué deviennent :

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 3,2 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-2} = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = 0,59 - 5 \cdot 10^{-2} = 0,54 \text{ mol.l}^{-1}$$

En remplaçant les paramètres connus par leur valeur dans l'expression du pH ci-dessus, il vient :

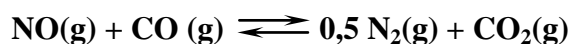
$$\boxed{\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} = 10,66 + \log \left(\frac{8,2 \cdot 10^{-2}}{0,54} \right) = 9,84}$$

L'adjonction de cette base forte ne modifie donc pas de manière notable la valeur du de la solution, démontrant ainsi sa propriété tampon.

Exercice 2

1. Calcul de la variation d'enthalpie libre de cette réaction à 25°C et à $P_0=1 \text{ atm}$,

La réaction :



Calcul de ΔG de la réaction :

$$\Delta G_{298}^0 = \frac{1}{2} \Delta G_{\text{N}_2} + \Delta G_{\text{CO}_2} - \Delta G_{\text{NO}} - \Delta G_{\text{CO}} = -343,8 \text{ kJ}$$

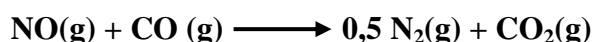
2. Calcul de la constante d'équilibre K_p de cette réaction à 25°C et à $P_0=1 \text{ atm}$ ($R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Conclure.

On sait qu'à l'équilibre :

$$\Delta G_{298}^0 + RT \ln K_p = 0$$

$$\Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G_{298}^0}{RT}} = 1,84 \cdot 10^{60}$$

K_p est assez élevée donc la réaction est quasi-totale, il y'a un déplacement d'équilibre vers le sens direct.



3. Calcul de la variation d'enthalpie de la même réaction à 25°C et à P₀=1 atm

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \frac{1}{2} \Delta H_{N_2} + \Delta H_{CO_2} - \Delta H_{NO} - \Delta H_{CO} = -373,3 \text{ kJ}$$

4. Dans une région urbaine typique, les pressions partielles des CO₂, N₂, NO et CO sont respectivement 3,1.10⁻⁴ atm, 0,78 atm, 5.10⁻⁷ atm et 5.10⁻⁵ atm. Dans quel sens la réaction évolue-t-elle à 25°C ?

Calcul du rapport Q_p:

$$Q_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{N_2}^{0,5}}{P_{NO} \cdot P_{CO}} = \frac{3,1 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{0,78}}{5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-5}} = 1,095 \cdot 10^7$$

Comme Q_p est inférieur à K_p donc l'équilibre évolue vers le sens direct.

5. Sans faire de calcul, prévoir si la constante d'équilibre K_p à la température des gaz d'échappement sera plus élevée ou plus petite.

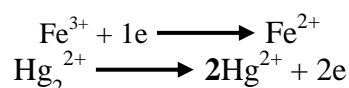
Pour évaluer cet effet, on est obligé de calculer ΔH de la réaction :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \frac{1}{2} \Delta H_{N_2} + \Delta H_{CO_2} - \Delta H_{NO} - \Delta H_{CO} = -373,3 \text{ kJ}$$

La réaction est exothermique et, à température plus élevée, K_p prend donc une valeur plus petite. L'élévation de la température déplace la réaction vers le sens indirect (vers les réactifs)

Exercice 3

1. Les demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes sachant que l'électrode B est le siège d'une réaction d'oxydation.



2. Calcul du potentiel d'électrode de l'anode (Hg²⁺ / Hg₂²⁺).

$$E_B = E_B^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left[\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right] = 0,962$$

3. Calcul de la concentration C₁ de la solution de sulfate ferreux FeSO₄.

Calcul du potentiel d'électrode de la cathode E_A

$$\Delta E = E_A - E_B \Rightarrow E_A = \Delta E + E_B = 1,172$$

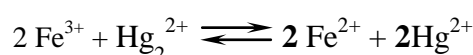
Calcul de C₁

$$\begin{aligned} E_A &= E_A^{\circ} + 0,06 \cdot \log \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] = E_A^{\circ} + 0,06 \cdot \log \frac{2C_2}{C_1} \Rightarrow C_1 = 2C_2 \cdot 10^{\frac{E_A^{\circ} - E_A}{0,06}} \\ C_1 &= 2C_2 \cdot 10^{\frac{E_A^{\circ} - E_A}{0,06}} = 1,995 \cdot 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

4. Calcul de la constante d'équilibre K lorsque la pile est usée. Conclure

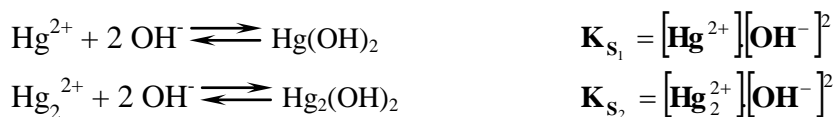
$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{1}{K_{eq}} = 0 \\ K_{eq} &= 10^{\frac{n \cdot \Delta E^{\circ}}{0,06}} = 10^{-5} \end{aligned}$$

La constante d'équilibre est assez faible donc il y'aura un équilibre et non pas une réaction totale



5. L'expression du potentiel d'électrode B en fonction de K_{s1} , K_{s2} et de pH. Puis calcul de sa valeur lorsque la molarité de la solution de NaOH est de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. En déduire la nouvelle f.e.m de la pile.

Comme il y'a précipitation des deux composés $\text{Hg}(\text{OH})_2$ et $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$, donc les deux réactions de précipitation sont :



L'expression de E_B en fonction de K_{s1} , K_{s2} et de pH

$$\begin{aligned}E_B &= E_B^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = E_B^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{\left(\frac{K_{s1}}{[\text{OH}^-]^2} \right)^2}{\left(\frac{K_{s2}}{[\text{OH}^-]^2} \right)} = E_B^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_{s1}^2}{K_{s2} [\text{OH}^-]^2} \\ E_B &= E_B^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_{s1}^2 \cdot 10^{-2 \cdot \text{pH}}}{K_{s2} K_e^2} = E_B^\circ + \frac{0,06}{2} \left(\log \frac{K_{s1}^2}{K_{s2} \cdot K_e^2} - 2 \cdot \text{pH} \right)\end{aligned}$$

Calcul de E_B

$$E_B = E_B^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_{s1}^2}{K_{s2} [\text{OH}^-]^2} = 0,167 \text{ V}$$

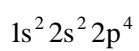
Calcul de ΔE

$$\Delta E = E_A - E_B = 1,005 \text{ V}$$

Exercice 4

1. Détermination la configuration électronique, de la colonne et du bloc de X. Nature de X

La configuration électronique de X est :



Colonne et bloc de X

X appartient au 16^{ème} colonne et au bloc P

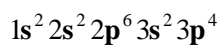
Il s'agit de l'oxygène

2. Détermination du numéro atomique de Y

L'atome Y appartenant à la colonne du Lithium (${}_3\text{Li}$) et à la période de l'hélium (${}_2\text{He}$) est l'hydrogène donc son numéro atomique est $Z=1$.

3. Détermination du numéro atomique de Z.

Z appartenant à la 16^{ème} colonne et à la 3^{ème} période donc sa configuration électronique est :



D'où le numéro atomique de Z est égal à 16

4. La structure de Lewis des composés et des ions suivants :

H_2O_2 , H_2SO_4 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (avec Z est l'atome centrale et une formation de la liaison Z-Z) et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

H_2O_2	H_2SO_4	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$			

5. Remplissage du tableau ci-dessous.

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX_nE_m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
SO_3		3	AX_3	Triangulaire	Triangulaire	Sp^2
H_2O	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	4	AX_2E_2	Tétraédrique	Forme coudée	Sp^3
H_2SO_4		4	AX_2E_2	Tétraédrique	Tétraédrique	Sp^3

Exercice 5

1. Calcul de la variation d'énergie.

$$\Delta E = -h\nu = -\frac{hc}{\lambda}$$

$$\Delta E = -9,53 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -5,9485 \text{ eV}$$

2. Détermination du numéro atomique Z de ce constituant.

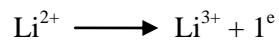
$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right) \Rightarrow Z = \sqrt{\frac{1}{\lambda \cdot R_H \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right)}} = 3$$

3. Calcul de la longueur d'onde correspondant à cette transition pour l'ion ${}^3\text{Be}^{3+}$.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right) = 1,09677 \cdot 10^7 \cdot 4^2 \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right) = 8530433,3$$

$$\lambda = 1,172 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 117,23 \text{ nm}$$

4. Calcul de l'énergie de la 3^{ème} ionisation du Lithium (${}_3\text{Li}$) en J et en eV.



$$I_3 = E_{\text{Li}^{3+}} - E_{\text{Li}^{2+}} = -E_{\text{Li}^{2+}} = -\frac{m \cdot Z^2 \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = 1,96465 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

$$I_3 = 13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} = 122,4 \text{ eV}$$

5. Calcul de l'énergie de la transition de $n=3$ à $n=\infty$ en eV et en KJ/mol pour l'ion hydrogénoïde ${}_3\text{Li}^{2+}$. Dédution de la longueur d'onde de la raie limite de la série de Balmer.

Calcul de ΔE

$$\Delta E = E_{\infty} - E_3 = -E_3 = 13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} = 13,6 \text{ eV}$$

$$\Delta E = 2,17872 \cdot 10^{-21} \text{ kJ} = 2,17872 \cdot 10^{-21} \cdot N_A$$

$$\Delta E = 1312,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calcul de λ

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{R_H Z^2}{4} = \frac{1,09677 \cdot 10^7 \cdot 3^2}{4} = 24677325$$

$$\lambda = 4,0523 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 40,523 \text{ nm}$$

Correction du Contrôle 1 (2012-2013)

Exercice 1

1. Détermination de l'enthalpie standard de la réaction de combustion de $C_6H_{12}O_6$ à $T_1 = 298K$.

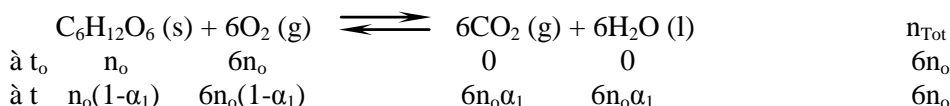


$$\Delta H_R^\circ = 6\Delta H_f^\circ(CO_2) + 6\Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(C_6H_{12}O_6) - 6\Delta H_f^\circ(O_2)$$

$$\Delta H_R^\circ = -2802,98 \text{ kJ}$$

2.

a. Expression de la relation entre la constante d'équilibre K_{p_1} et le coefficient de dissociation α_1 .



$$K_{p_1} = \frac{P_{CO_2}^6}{P_{O_2}^6} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} \right)^6 = \left(\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} \right)^6$$

b. Calcul de la valeur de la constante K_{p_1} à $T = 298 K$.

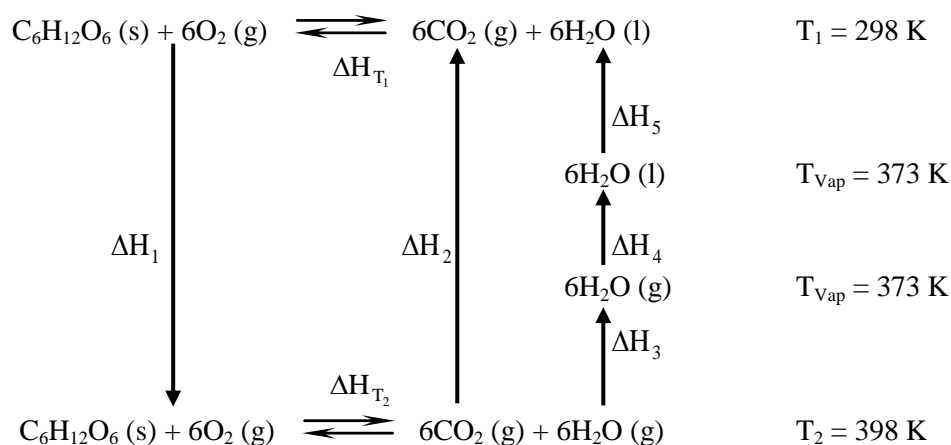
Puisqu'il reste 60% de $C_6H_{12}O_6$ donc il y'a dissociation de 40 % de $C_6H_{12}O_6$
D'où $\alpha_1 = 0,4$

$$K_{p_1} = \left(\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} \right)^6 = 8,78 \cdot 10^{-2}$$

c. L'influence de la diminution de la pression sur l'équilibre à $T_1 = 298 K$.

Une diminution de la pression déplace l'équilibre vers le sens correspondant à l'augmentation des nombres de moles à l'état gazeux. Or dans notre $\Delta n = 0$, donc la pression n'a aucun effet sur l'équilibre.

3. Calcul de la variation d'enthalpie de la réaction de combustion de $C_6H_{12}O_6$ à $T = 398 K$.



$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_1 + \Delta H_{T_2} + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

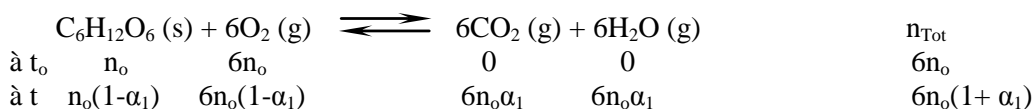
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} - \int_{298}^{398} (C_p(C_6H_{12}O_6) + 6C_p(O_2))dT - \int_{398}^{298} 6C_p(CO_2)dT - \int_{398}^{373} 6C_p(H_2O(g))dT + 6\Delta H_{vap} - \int_{373}^{298} 6C_p(H_2O(l))dT$$

$$\Delta H_{T_2} = -2539 \text{ kJ}$$

4.

a. Calcul de la constante d'équilibre K_{p_2} à $T_2 = 398 \text{ K}$

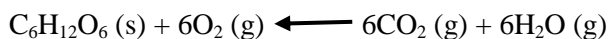


$$K_{p_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}^6 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{O}_2}^6} = \left(\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{O}_2}} \right)^6 = \left(\frac{\frac{\alpha_2 \times P}{1+\alpha_2} \times \frac{\alpha_2 \times P}{1+\alpha_2}}{\frac{(1-\alpha_2) \times P}{1+\alpha_2}} \right)^6 = \left(\frac{\alpha_2^2 \times P}{1-\alpha_2^2} \right)^6$$

$$\boxed{K_{p_2} = 384209,83}$$

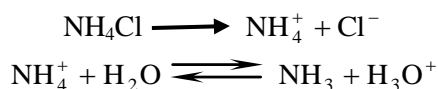
b. L'influence de l'augmentation de la pression sur l'équilibre à $T_2 = 398 \text{ K}$.

Une augmentation de la pression déplace l'équilibre vers le sens correspondant à la diminution des nombres de moles à l'état gazeux. Donc il y'aura un déplacement d'équilibre vers le sens indirect.



Exercice 2

1. Calcul du pH de la solution A ainsi que la concentration de toutes les espèces présentes.



Calcul du pH de la solution A

pH de la solution A est celui de NH_4^+ qui est un acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_A) = 5,1$$

Vérification des approximations

$$\begin{array}{l}
 \text{pH} < 6,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-] \\
 \frac{K_a}{C_A} = 6,31 \cdot 10^{-9} < 10^{-2} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \gg [\text{NH}_3]
 \end{array}$$

Calcul des concentrations

$$\begin{array}{l}
 [\text{Cl}^-] = C_A = 0,1 \text{ mol.l}^{-1} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 7,943 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \\
 [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,259 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}
 \end{array}$$

D'après l'équation d'électroneutralité :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = C_A$$

D'après l'équation de la conservation de matière :

$$\begin{array}{l}
 [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_A \Rightarrow [\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,943 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \\
 [\text{NH}_4^+] = C_A
 \end{array}$$

2. Détermination de la valeur du coefficient de dissociation de NH_4^+

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A}$$

$$\alpha = 7,943 \cdot 10^{-5} = 7,943 \cdot 10^{-3} \%$$

3. Calcul du pH de la solution A après l'ajout de NaOH:

Calcul du volume d'équivalence :

$$N_A V_A = N_B V_E \Rightarrow C_A V_A = C_B V_E$$

$$V_E = \frac{C_A V_A}{C_B} = 40 \text{ ml}$$

Calcul du pH

1^{er} cas : $V_B = 10 \text{ ml}$

On a que $0 < V^B < V^E$ donc le pH est celui de la solution tampon

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pK}_a + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} = \text{pK}_a + \log \frac{V_B}{V_E - V_B}$$

$$\text{pH} = 8,72$$

2^{ème} cas : $V = 100 \text{ ml}$

Le pH est celui de la base forte NaOH

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{NaOH}] = 14 + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} = 14 + \log \frac{C_B (V_B - V_E)}{V_A + V_B}$$

$$\text{pH} = 12,33$$

4. Calcul de la valeur du coefficient de dissociation dans chaque cas.

Volume de NaOH (ml)	Coefficient de dissociation
10	25 %
100	100 %

Exercice 3

1. Détermination de la zone de pH pour laquelle il y a précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$?

$$[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 > K_{s_1} \Rightarrow [\text{OH}^-] > \sqrt{\frac{K_{s_1}}{[\text{Fe}^{2+}]}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_{s_1}}{[\text{Fe}^{2+}]}}} \Rightarrow \text{pH} > -\log \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_{s_1}}{[\text{Fe}^{2+}]}}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} > 14 + \frac{1}{2} \log \frac{K_{s_1}}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{pH} > 6,95$$

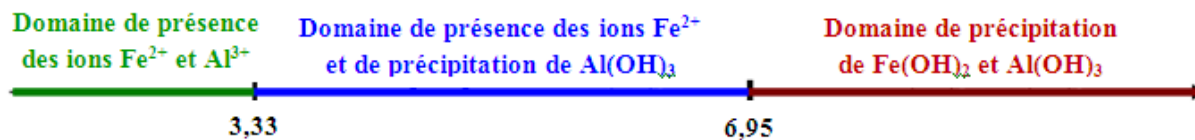
2. Détermination de la zone de pH pour laquelle il y a précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$?

$$[\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 > K_{s_2} \Rightarrow [\text{OH}^-] > \sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{[\text{Al}^{3+}]}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < \frac{K_e}{\sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{[\text{Al}^{3+}]}}} \Rightarrow \text{pH} > -\log \frac{K_e}{\sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{[\text{Al}^{3+}]}}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} > 14 + \frac{1}{3} \log \frac{K_{s_2}}{[\text{Al}^{3+}]}$$

$\text{pH} > 3,33$

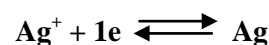
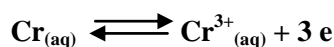
3. Détermination de la zone de pH peut on précipiter $\text{Al}(\text{OH})_3$ sans précipiter $\text{Fe}(\text{OH})_2$



Le domaine de pH de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sans précipiter $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est : $3,33 < \text{pH} < 6,95$

Exercice 1

1. Calcul des potentiels d'électrode de l'anode et de la cathode, détermination des demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes, déduction la réaction d'oxydoréduction et calcul de la f.e.m de cette pile.

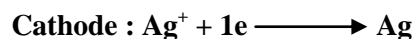
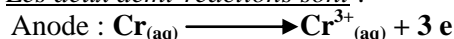


$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \log[\text{Cr}^{3+}] = -0,76 \text{ (V)}$$

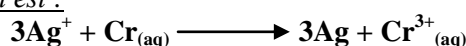
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{1} \log[\text{Ag}^+] = 0,74 \text{ (V)}$$

$E_2 > E_1$ donc la lame de chrome est l'anode et le fil d'argent est la cathode

Les deux demi-réactions sont :



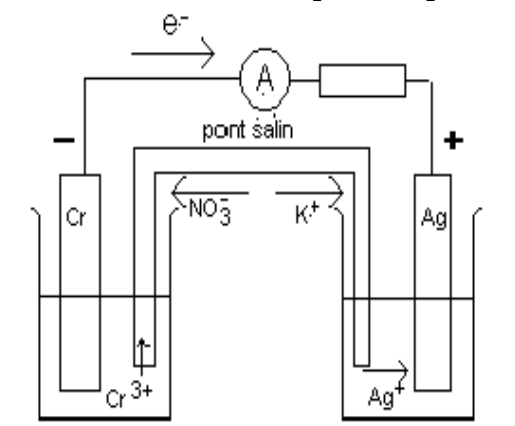
La réaction d'oxydoréduction est :



Calcul de f.e.m. :

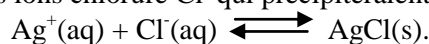
$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_2 - E_1 = 1,5 \text{ (V)}$$

2. Schéma de la pile avec le circuit extérieur tout en indiquant les polarités des électrodes.



3. Pourquoi n'a-t-on pas utilisé comme pont salin une solution de chlorure de potassium (KCl) ?.

La solution de KCl contient des ions chlorure Cl^- qui précipiteraient les ions argent par l'équation :

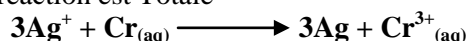


C'est une équation parasite et le fonctionnement de la pile serait perturbé.

4. Calcul de la constante d'équilibre K_{eq} lorsque la pile est utilisée. Conclure

$$K_{\text{eq}} = 10^{\frac{3 \cdot (E_2^0 - E_1^0)}{0,06}} = 10^{77}$$

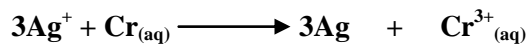
K_{eq} est assez élevée donc la réaction est Totale



5. Au cours du fonctionnement de la pile, la masse d'une des électrodes diminue de 80,25 mg.
e. Quelle est cette électrode ? Calculer la variation de masse de l'autre électrode.

L'électrode dont la masse diminue est l'électrode qui subit une oxydation donc c'est l'électrode de Chrome.

Calcul de la variation de masse de l'électrode d'argent



t_0	n_2	n_{Cr}	n_{Ag}	n_1
t	$n_2 - 3x$	$n_{\text{Cr}} - x$	$n_{\text{Ag}} + 3x$	$n_1 + x$

$$\Delta n(\text{Cr}) = -x = \frac{\Delta m}{M}(\text{Cr}) = -\frac{80,25 \cdot 10^{-3}}{52}$$

$$x = 1,54327 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Delta n(\text{Ag}) = 3 \cdot x = \frac{\Delta m}{M}(\text{Ag})$$

$$\Delta m(\text{Ag}) = 3 \cdot x \cdot M_{\text{Ag}} = +0,5 \text{ (g)}$$

f. Calcul des concentrations finales C_1' en ion Cr^{3+} et C_2' en ion Ag^+

$$C_1' = \frac{n_2 + x}{100 \cdot 10^{-3}} = \frac{C_2 V_2 + x}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,1154 \text{ M}$$

$$C_2' = \frac{n_1 - 3x}{100 \cdot 10^{-3}} = \frac{C_1 V_1 - 3x}{100 \cdot 10^{-3}} = 5,37 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Exercice 2

1. La configuration électronique de l'élément X et son numéro atomique Z.

$$\frac{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1}{Z = 24}$$

2. A quel groupe et bloc appartient l'atome X

L'atome X appartient à la 6^{ème} colonne et au bloc D

3. En utilisant les règles de Slater, calcul de la 1^{ère} énergie d'ionisation de l'atome X. Détermination de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique qui permet cette ionisation

Calcul de la 1^{ère} énergie d'ionisation de l'atome X

$$X \longrightarrow X^+ + 1e$$

$$I_1 = E_{X^+} - E_X = -E_{4s}(X) = 13,6 * \frac{(24 - (0,85 * 13 + 10))^2}{3,7^2} = 8,645 \text{ eV}$$

Détermination de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique

$$I_1 = E_{X^+} - E_X = \frac{hc}{\lambda} = 8,645 \text{ eV} = 1,385 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$\lambda = \frac{hc}{I_1} = 1,434 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 143,4 \text{ nm}$$

4. Calcul la masse atomique de X (en unité de masse atomique).

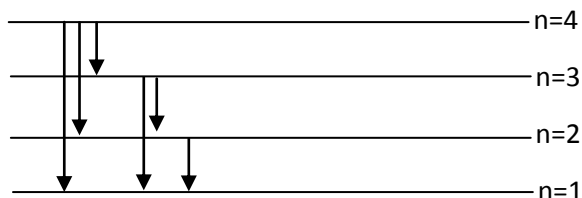
$$M_X = \frac{4,4 * 50 + 83,8 * 52 + 9,5 * 53 + 2,3 * 54}{100} = 52,053 \text{ u.m.a}$$

5. Détermination de l'ion de X présent dans XO_4^{2-} , X_2O_3 , MgX_2O_4 et XSO_4

	Nombre d'oxydation de X	Ion de X
XO_4^{2-}	+6	X^{+6}
X_2O_3	+3	X^{+3}
MgX_2O_4	+3	X^{+3}
XSO_4	+2	X^{+2}

Exercice 3

1. Les transitions d'émission possibles.



Il y a 6 transitions d'émission possibles

2. Calcul des longueurs d'onde (en nm) des photons associés aux transitions de la série de Balmer.

Pour la série de Balmer l'état final correspond à $n = 2$

$$\Delta E = E_2 - E_n = -13,6 * 1,602 \cdot 10^{-19} * Z^2 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) = -h\nu = -\frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = 13,6 * 1,602 \cdot 10^{-19} * \frac{Z^2}{hc} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Pour $n=3$

$$\frac{1}{\lambda_1} = 13,6 * 1,602 \cdot 10^{-19} * \frac{4^2}{hc} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^2} \right) = 24378651 \Rightarrow \lambda_1 = 41,019 \text{ nm}$$

Pour $n=4$

$$\frac{1}{\lambda_2} = 13,6 * 1,602 \cdot 10^{-19} * \frac{4^2}{hc} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4^2} \right) = 32911178 \Rightarrow \lambda_2 = 30,385 \text{ nm}$$

3. La radiation de plus courte longueur d'onde associée à la série de Lyman que peut émettre l'ion ${}^4\text{Be}^{3+}$

La longueur d'onde la plus courte si celle qui correspond à la raie limite

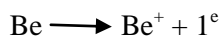
$$\Delta E = E_2 - E_n = -13,6 * 1,602 \cdot 10^{-19} * Z^2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{\infty} \right) = -h\nu \Rightarrow \nu = 13,6 * 1,602 \cdot 10^{-19} * \frac{Z^2}{h} = 5,266 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$$

4. Sachant que l'électronégativité du Béryllium selon Mulliken est de 4,95, en déduire la valeur de l'énergie de fixation électronique du Béryllium

On sait que selon Mulliken :

$$\chi = \frac{I_1 + AE}{2} \Rightarrow AE = 2 * \chi - I_1$$

Calcul de l'énergie de la première ionisation :



$$I_1 = E_{\text{Be}^+} - E_{\text{Be}} = E_{2s}(\text{Be}^+) - 2E_{2s}(\text{Be}) = -13,6 * \frac{(4 - (0,85 * 2))^2 - 2 * (4 - (0,35 + 0,85 * 2))^2}{2^2} = 7,871 \text{ eV}$$

Calcul de l'énergie de fixation électronique du Béryllium :

$$AE = 2 * \chi - I_1 = 2,029$$

5. Soient les cations et les composés suivants :



Remplissage du tableau ci-dessous.

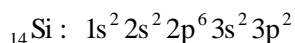
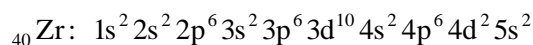
Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX _n E _m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
HP <u>Be</u>		3	AX ₂ E	Triangulaire	coudée	sp ²
<u>Be</u> Cl ₂		2	AX ₂	Linéaire	Linéaire	sp
Be <u>SO</u> ₄		4	AX ₄	Tétraédrique	Tétraédrique	sp ³
H ₂ <u>S</u> Be		4	AX ₃ E	Tétraédrique	Pyramide à base triangulaire	sp ³

On donne : Z(Cl) = 17 Z(S) = 16 Z(P) = 15 Z(O) = 8 Z(Be) = 4 Z(H) = 1

Correction du Rattrapage 2012-2013

Exercice 1

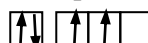
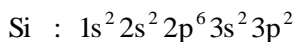
1. La structure électronique dans l'état fondamental des atomes de zirconium $_{40}\text{Zr}$ et de silicium $_{14}\text{Si}$.



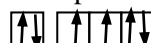
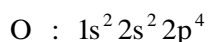
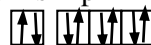
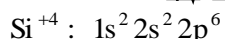
2. Explication des états de valence les plus favorisés pour l'oxygène, le silicium et le zirconium.

Les ions les plus stables sont ceux qui possèdent les cases quantiques complètement ou à moitié remplies et plutôt sont ceux qui ont la configuration électronique d'un gaz rare.

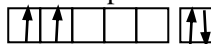
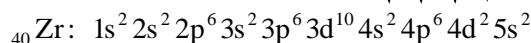
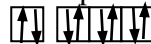
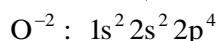
Configuration électronique



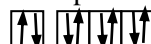
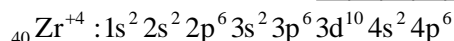
L'ion le plus stable est Si^{4+}



L'ion le plus stable est O^{2-}



L'ion le plus stable est Zr^{4+}



3. Détermination des quatre nombres quantiques des électrons de valence du zirconium.

Les électrons de valence sont ceux de $4d^2 5s^2$

électron	Orbitale	n	l	m	S
e ₁	5s	5	0	0	$+\frac{1}{2}$
e ₂	5s	5	0	0	$+\frac{1}{2}$
e ₃	4d	4	2	0	$+\frac{1}{2}$
e ₄	4d	4	2	2	$+\frac{1}{2}$

4. Calcul de l'énergie de chaque orbitale de valence de l'atome zirconium et le Calcul de l'énergie d'ionisation de 4 électrons de cet atome en eV et en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Calcul de E_{4d}

$$E_{4d} = -13,6 \times \frac{Z_{4d}^{*2}}{3,7^2} = -13,6 \times \frac{(40 - 0,35 - 36)^2}{3,7^2} = -13,235 \text{ eV}$$

Calcul de E_{5s}

$$E_{5s} = -13,6 \times \frac{Z_{5s}^{*2}}{4,2^2} = -13,6 \times \frac{(40 - 0,35 - 0,85 \times 10 - 28)^2}{4,2^2} = -7,65 \text{ eV}$$



$$E_{I_{4e}} = E_{\text{Zr}^{4+}} - E_{\text{Zr}} = -2.E_{4d}(\text{Zr}) - 2.E_{5s}(\text{Zr})$$

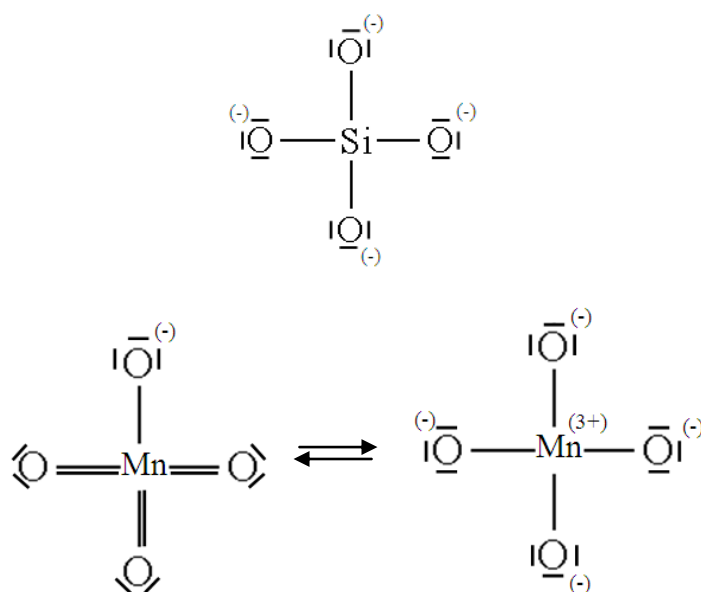
$$E_{I_{4e}} = +41,77 \text{ eV} = 2,516.10^{22} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5. Détermination de la période et du groupe de l'ion zirconium tétravalent Zr^{4+} .

L'ion Zr^{4+} appartient à la même période et à la même colonne que Zr.

Donc Zr^{4+} appartient à la 5^{ème} période et à la 4^{ème} colonne (groupe IV_B).

6. La représentation de Lewis des ion SiO_4^{4-} et MnO_4^- .

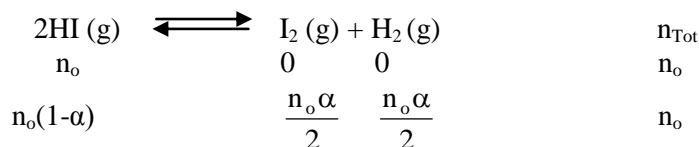


7. Remplissage due tableau

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX_nE_m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
SiO_4^{4-}		4	AX_4	Tétraédrique 	Tétraédrique 	sp^3
MnO_4^-		4	AX_4	Tétraédrique 	Tétraédrique 	sp^3
ClO_3^-		4	AX_3E	Tétraédrique 	Pyramide à base triangulaire 	sp^3

Exercice 2

- 1- Les expressions de pressions partielles de tous les constituants en fonction de α et de la pression totale P .



$$P_{\text{HI}} = \frac{n_o(1-\alpha)}{n_o} \times P = (1-\alpha)P$$

$$P_{\text{I}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{n_o\alpha}{2n_o} \times P = \frac{\alpha}{2}P$$

- 2- L'expression de K_p en fonction du coefficient de dissociation α .

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = \left(\frac{\alpha}{2(1-\alpha)} \right)^2$$

- 3- Calcul de la valeur de K_{p_1} pour $\alpha = 22\%$.

$$K_{p_1} = 1,989 \cdot 10^{-2}$$

- 4- Le coefficient de dissociation de HI n'est que de 13% pour une température de 500°C. La réaction de formation du gaz iodhydrique HI est-elle endo ou exothermique ? Justifier votre réponse.

Calcul de K_{p_2}

$$K_{p_2} = 5,582 \cdot 10^{-3}$$

On a que $K_{p_2} < K_{p_1}$ donc la quantité des produits (I_2 et H_2) diminue et celle du réactif HI augmente, cela veut dire qu'une augmentation de la température déplace l'équilibre vers le sens indirect. De plus, on sait d'après la loi de Le Chatelier qu'une augmentation de la température déplace l'équilibre vers le sens endothermique.

Donc la réaction de formation du gaz iodhydrique HI est endothermique

Vérification

Calcul de ΔH

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \Delta H = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$$

$$\Delta H = -118,08 \text{ kJ}$$

$\Delta H < 0$, cela veut dire que la réaction est exothermique dans le sens direct (sens de la décomposition de HI), donc la formation du gaz iodhydrique HI est endothermique

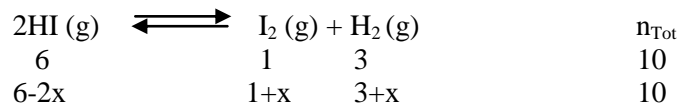
- 5- On mélange dans un récipient 1 mole de I_2 , 3 moles de H_2 et 6 moles de HI.
a. Montrons que ce mélange n'est pas dans un état d'équilibre.

$$\text{Calcul du rapport } Q = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2}$$

$$Q = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2} = 0,5 \neq K_{p_1} = 1,989 \cdot 10^{-2}$$

donc le mélange n'est pas dans un état d'équilibre

b. La nouvelle composition de ce mélange à l'équilibre.



$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{(1+x)(3+x)}{(6-2x)^2} = \frac{3+4x+x^2}{36-24x+4x^2}$$

$$(4K_{p_1} - 1)x^2 - (24K_{p_1} + 4)x + 36K_{p_1} - 3 = 0$$

$$x = \frac{24K_{p_1} + 4 \pm \sqrt{(24K_{p_1} + 4)^2 - 4(4K_{p_1} - 1)(36K_{p_1} - 3)}}{2(4K_{p_1} - 1)}$$

$$x_1 = -0,579$$

$x_1 = -4,285$ a été éliminé car on obtient des compositions de I_2 et H_2 négatives

La composition de ce mélange à l'équilibre

$$n_{\text{HI}} = 7,158 \text{ moles}$$

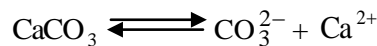
$$n_{\text{I}_2} = 0,421 \text{ moles}$$

$$n_{\text{H}_2} = 2,421 \text{ moles}$$

Exercice 3

Le carbonate de calcium CaCO_3 est un sel peu soluble dont le produit de solubilité à 25°C est $K_s = 4,9 \cdot 10^{-9}$.

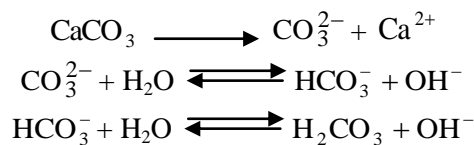
1- Calcul la solubilité molaire S_1 de CaCO_3 en négligeant la basicité des ions CO_3^{2-} .



$$S_1 = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] \Rightarrow K_s = [\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{Ca}^{2+}] = S_1^2$$

$$S_1 = \sqrt{K_s} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

2- Calcul de la solubilité molaire S_2 de CaCO_3 dans solution saturée de $\text{pH} = 9,95$ et en tenant compte de la basicité des ions CO_3^{2-} .



$$S_2 = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] \times \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right)$$

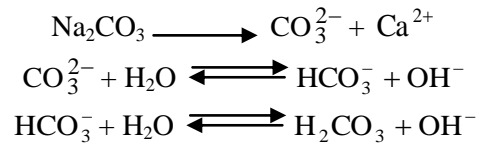
$$S_2^2 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \times \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right) = K_s \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \right)$$

$$S_2 = \sqrt{K_s \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \right)} = \sqrt{K_s \times \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a_2}} + \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a_1} K_{a_2}} \right)}$$

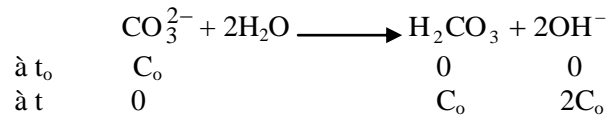
$$S_2 = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice 4

1- Calcul du pH d'une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 de concentration $C_0 = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.



On suppose que CO_3^{2-} est une base fort donc on aura

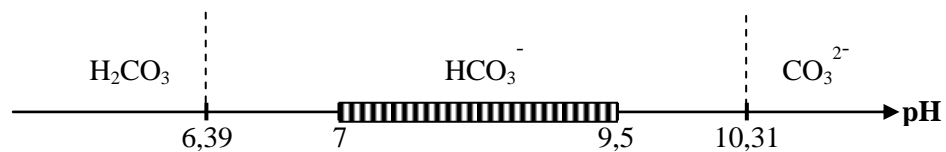


$$\begin{aligned}[\text{OH}^-] &= 2C_0 = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = 3,1646 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1} \\ \text{pH} &= 9,5\end{aligned}$$

Or CO_3^{2-} est une base faible donc :

$$7 < \text{pH} < 9,5$$

Diagramme de prédominance



Dans le domaine $7 < \text{pH} < 9,5$, il y'a la prédominance du HCO_3^-

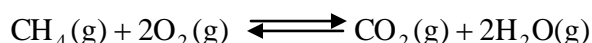
Donc le pH de la solution est celui de HCO_3^- qui est une ampholyte

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2}) = 8,35}$$

Correction du Contrôle 1 (2013-2014)

Exercice 1

1. L'équation de réaction de combustion du méthane gazeux et l'expression de son enthalpie ΔH_1^0 .



D'après la loi de Hess on a :

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4) - 2\Delta H_f^0(\text{O}_2)$$

2. Détermination l'enthalpie standard ΔH_2^0 à $T_2 = 398 \text{ K}$

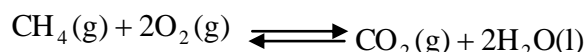
Puisque les composés ne subissent aucun changement d'état, donc on applique la loi de Kirchhoff :

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + \int_{1773}^{398} \Delta C_p dT = \Delta H_1^0 + \int_{1773}^{398} (C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}) - C_p(\text{CH}_4) - 2C_p(\text{O}_2)) dT$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + (C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}) - C_p(\text{CH}_4) - 2C_p(\text{O}_2))(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + 14,12 \cdot 10^{-3} (T_2 - T_1) = -822,095 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. La nouvelle équation réaction de combustion du méthane gazeux à $T_3 = 298 \text{ K}$.



4. Calcul de l'enthalpie de combustion du méthane à T_3

D'après la loi de Hess on a :

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) - 2\Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H_3^0 = -889,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. Détermination de l'enthalpie de vaporisation de l'eau.

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) & \xrightleftharpoons{\Delta H_{T_3}} & \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \\ \downarrow \Delta H_1 & & \uparrow \Delta H_2 \\ \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) & \xrightleftharpoons{\Delta H_{T_2}} & \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\ & & \uparrow \Delta H_3 \\ & & 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\ & & \uparrow \Delta H_4 \\ & & 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \\ & & \uparrow \Delta H_5 \end{array}$$

$T_1 = 298 \text{ K}$

$T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$

$T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$

$T_2 = 398 \text{ K}$

$$\Delta H_{T_3} = \Delta H_1 + \Delta H_{T_2} + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\Delta H_4 = \Delta H_{T_3} - \Delta H_{T_2} - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_5$$

$$\Delta H_4 = \Delta H_{T_3} - \Delta H_{T_2} - \int_{298}^{398} (C_p(\text{CH}_4) + 2C_p(\text{O}_2)) dT - \int_{398}^{298} C_p(\text{CO}_2) dT - \int_{398}^{373} 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) dT - \int_{373}^{298} 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) dT$$

$$\Delta H_4 = -59,7905 \text{ kJ} = -2\Delta H_{\text{vap}} \Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = -\frac{\Delta H_4}{2} = 29,895 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.

a. Calcul de la quantité n de méthane

D'après l'équation du gaz parfait :

$$P_o V = nRT \Rightarrow n = \frac{P_o V}{RT} = \frac{10^5 \times 1000.}{0,082 \times 1,013 \cdot 10^5 \times 298} \text{ avec } 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$n = 40,398 \text{ moles}$$

b. Calcul de l'énergie libérée par la combustion totale de cette quantité n de méthane à $T_3 = 298 \text{ K}$ et sous la pression P_o .

$$\Delta H = n \times \Delta H_3^o = 35923,16 \text{ kJ}$$

Exercice 2**1. L'expression de la pression P_o à l'intérieur du ballon si NO_2 ne se dissociait pas**

	$\text{NO}_2 \text{ (g)}$	\rightleftharpoons	$0,5 \text{ O}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)}$	n_{Tot}
à t_o	n_o		0 0	n_o
à t	n_o		0 0	n_o

D'après l'équation du gaz parfait :

$$P_o V = n_o RT \Rightarrow P_o = \frac{n_o RT}{V}$$

2. Calcul de la valeur du coefficient de dissociation α_1 de $\text{NO}_2 \text{ (g)}$ pour $P_1 = 1,2 P_o$

	$\text{NO}_2 \text{ (g)}$	\rightleftharpoons	$0,5 \text{ O}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)}$	n_{Tot}
à t_o	n_o		0 0	n_o
à t	$n_o(1-\alpha_1)$		$\frac{n_o \alpha_1}{2}$ $n_o \alpha_1$	$n_o(1 + \frac{\alpha_1}{2})$

On a

$$P_1 = 1,2 P_o \Rightarrow \frac{P_1}{P_o} = 1 + \frac{\alpha_1}{2} = 1,2$$

$$\alpha_1 = 0,4 = 40 \%$$

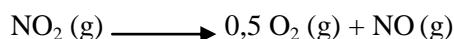
3. Calcul de la constante d'équilibre K_{P_1} à $T_1 = 684 \text{ K}$ et pour $P_1 = 1,5 \text{ atm}$

$$K_{P_1} = \frac{P_{\text{NO}} \times \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{NO}_2}} = \frac{\frac{2\alpha_1}{2+\alpha_1} \times \sqrt{\frac{\alpha_1}{2+\alpha_1}} \times P_1}{\frac{2(1-\alpha_1)}{2+\alpha_1}} = \frac{\alpha_1 \times \sqrt{\frac{\alpha_1}{2+\alpha_1}} \times P_1}{(1-\alpha_1)}$$

$$K_{P_1} = 0,3333$$

4. L'effet d'une diminution de la pression sur l'équilibre

Une diminution de la pression déplace l'équilibre dans le sens de l'augmentation des nombres de moles gazeuses. Dans notre cas c'est le sens direct.



5. . Calcul de la valeur de l'enthalpie de la réaction de dissociation de NO₂

Calcul de α_2

$$P_1 = 1,1.P_o \Rightarrow \frac{P_1}{P_o} = 1 + \frac{\alpha_2}{2} = 1,1$$

$$\boxed{\alpha_2 = 0,2}$$

Calcul de K_{p_2}

$$K_{p_2} = \frac{\alpha_2 \times \sqrt{\frac{\alpha_2}{2 + \alpha_2} \times P_2}}{(1 - \alpha_2)} = \frac{\alpha_2 \times \sqrt{\frac{\alpha_2}{2 + \alpha_2} \times 1,1.P_o}}{(1 - \alpha_2)} = \frac{\alpha_2 \times \sqrt{\frac{\alpha_2}{2 + \alpha_2} \times \frac{1,1.P_1}{1,2}}}{(1 - \alpha_2)}$$

$$\boxed{K_{p_2} = 8,8388.10^{-2}}$$

Calcul de ΔH

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \Delta H = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$$

$$\boxed{\Delta H = 144,31 \text{ kJ}}$$

6. A $T_2 = 650 \text{ K}$, on ajoute à l'équilibre un gaz inerte (argon par exemple). Dans quel sens se déplacera cet équilibre. Justifier votre réponse.

Puisque le volume est invariable donc l'ajout d'un gaz inerte n'a pas d'effet sur l'équilibre.

Exercice 3

1. La nature de l'acide HA (acide fort ou faible)

On suppose que HA est un acide fort, on calcul son pH :

$$\boxed{\text{pH} = -\log C = 1,301 \neq 3,5}$$

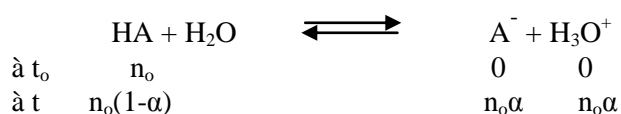
donc HA est un acide faible

2. La valeur de pKa

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) \Rightarrow \text{pK}_a = 2\text{pH} + \log C$$

$$\boxed{\text{pK}_a = 5,699}$$

3. Calcul du degré de dissociation α



$$\alpha = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n_o} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$$

$$\boxed{\alpha = 6,325.10^{-3} = 0,6325 \%}$$

Exercice 4

iv.

1. Calcul du pH de la solution aqueuse d'ammoniac NH_3

Le pH est celui de NH_3 qui est une base faible

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \log C) = 10,625$$

Vérification des approximations :

$$\text{pH} > 7,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \lll [\text{OH}^-] \quad \frac{K_e}{K_a C_b} = 5,62 \cdot 10^{-8} < 10^{-2} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \lll [\text{NH}_3]$$

2. Les concentrations de toutes les espèces dissoutes

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,371 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 4,217 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

D'après l'équation d'électroneutralité :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 4,217 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

D'après la valeur de K_a :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{K_a [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$$

3. Calcul du degré de dissociation de l'ammoniac α .

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]_0} = \frac{[\text{OH}^-]}{C} = 0,0422 = 4,22 \%$$

v. On dispose d'une deuxième solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration 10^{-3}M (Solution A).

1. Calcul du pH de la solution d'acide chlorhydrique HCl ainsi que les concentrations de toutes les espèces dissoutes.

HCl est un acide fort :

$$\text{pH} = -\log C = 3$$

Vérification de l'approximation :

$$\text{pH} < 6,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \ggg [\text{OH}^-]$$

Calcul des concentrations des espèces dissoutes :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$
$$[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

2. Calcul du pH de la solution C

HCl est un acide fort :

$$\boxed{\text{pH} = -\log C = 7,155}$$

Vérification de l'approximation :

$6,5 < \text{pH} < 7,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{OH}^-]$ donc on ne peut pas négliger les ions OH^- d'où $\text{pH} \neq 7,155$

Calcul du pH

D'après l'équation d'électroneutralité :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + C_A$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_A [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_A \pm \sqrt{C_A^2 + 4K_e}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,409 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\boxed{\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,85}$$

vi. Calcul du le pH du mélange de la solution B avec la solution A

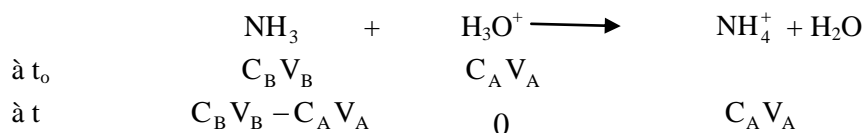
Calcul du volume d'équivalence

A l'équivalence on a:

$$N_A V_E = N_B V_B \Rightarrow C_A V_E = C_B V_B \Rightarrow V_E = \frac{C_B V_B}{C_A} = 100 \text{ ml}$$

Calcul du pH

$V_A = 10 \text{ ml}$



pH est celui de la solution tampon :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{p}K_a + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A} = \text{p}K_a + \log \frac{V_E - V_A}{V_A}$$

$$\boxed{\text{pH} = 10,2}$$

$V_A = 100 \text{ ml}$

Le pH est celui de $[\text{NH}_4^+]$ qui est un acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log [\text{NH}_4^+]) = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a - \log \frac{C_B V_B}{V_B + V_E} \right)$$

$$\boxed{\text{pH} = 6,15}$$

Correction du Contrôle 2 (2013-2014)

Exercice 1

1. La configuration électronique de l'élément X et le numéro atomique Z.

X ∈ au bloc P, 17^{ème} colonne et à la 4^{ème} période

$$\begin{array}{l} X: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5 \\ Z = 35 \text{ donc X c'est la Brome Br} \end{array}$$

2. Le groupe d'appartenance de l'atome X.

X ∈ à la 17^{ème} colonne (groupe VII_A)

3. Détermination de la masse atomique molaire du brome (en unité de masse atomique).

$$M_{\text{moy}} = \frac{50,54 \times 78,9183 + 49,46 \times 80,9163}{100}$$

$M_{\text{moy}} = 79,9065 \text{ u.m.a}$

4. Soit un atome Y appartenant à la 17^{ème} colonne et à la 2^{ème} période.

a. La configuration électronique de l'atome Y.

$$\begin{array}{l} Y: 1s^2 2s^2 2p^5 \\ \text{donc Y c'est le fluor F} \end{array}$$

b. Calcul de la valeur de la 1^{ère} énergie d'ionisation de l'atome Y.



$$E_{I_1} = E(\text{F}^+) - E(\text{F}) = 6E_{2s2p}(\text{F}^+) - 7E_{2s2p}(\text{F})$$

$$E_{I_1} = -6 \times 13,6 \times \frac{Z_{2s2p}^*(\text{F}^+)^2}{2^2} + 7 \times 13,6 \times \frac{Z_{2s2p}^*(\text{F})^2}{2^2} = -6 \times 13,6 \times \frac{(9 - (5 \times 0,35 + 2 \times 0,85))^2}{2^2} + 7 \times 13,6 \times \frac{(9 - (6 \times 0,35 + 2 \times 0,85))^2}{2^2}$$

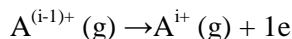
$E_{I_1} = 15,181 \text{ eV}$

5.

a. Définition de l'énergie de i^{ème} ionisation d'un atome.

L'énergie de 1^{ère} ionisation est l'énergie minimale à fournir à un atome A pour lui arracher un électron en phase gazeuse

L'énergie de i-ème ionisation ($i \geq 2$) est l'énergie minimale à fournir au cation $A^{(i-1)+}$ pour lui arracher un électron en phase gazeuse, c'est-à-dire pour réaliser :



b. L'augmentation de l'énergie d'ionisation avec la valeur de i est-elle générale pour tous les éléments du tableau périodique ? Comment peut-on l'interpréter ?

Pour tous les éléments du tableau périodique, l'énergie de i-ème ionisation augmente avec la valeur de i. On peut l'interpréter en disant que lorsque i augmente, la charge positive du cation augmente ; le cation retient donc de plus en plus les charges négatives, c'est-à-dire les électrons.

On peut également dire qu'en retirant des électrons, cela a pour effet de diminuer l'effet d'écran : les électrons qui restent ressentent de plus en plus directement l'attraction du noyau car il y a de moins en moins d'électrons pour masquer celui-ci

6. Détermination de la longueur d'onde maximale en nm du rayonnement lumineux capable d'ioniser une première fois l'atome Y isolé.

$$E_{I_1} = \frac{hC}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hC}{E_{I_1}} = 8,1661 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 81,661 \text{ nm}$$

7. Calcul de l'électronégativité de Y.

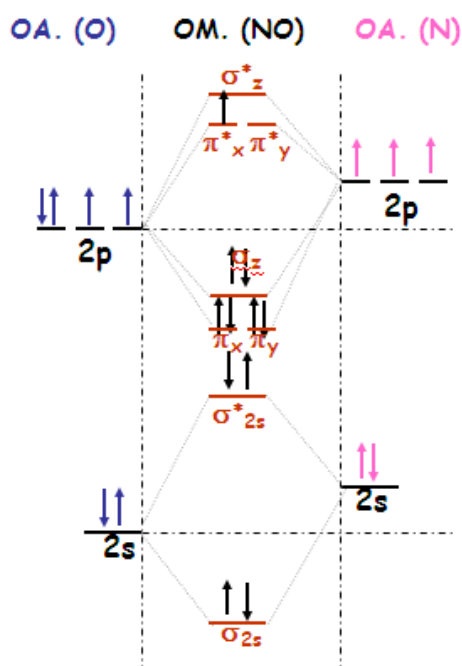
$$\chi = \frac{E_{I_1} + AE}{2} = 9,2905$$

8. Remplissage du tableau ci-dessous.

Espèce	Structure de Lewis	n+m	AX _n E _m	Géométrie de répulsion	Géométrie réelle	Type d'hybridation
<u>N</u> ₂ Br ₂	$\text{Br}-\text{N}=\text{N}-\text{Br}$	3	AX ₂ E	Triangulaire 	Forme coudée 	sp ²
<u>N</u> Br ₃	$\text{Br}-\text{N}-\text{Br}$ Br	4	AX ₃ E	Tétraédrique 	Pyramide à base triangulaire 	sp ³
<u>Al</u> Br ₃	$\text{Br}-\text{Al}-\text{Br}$ Br	3	AX ₃	Triangulaire 	Triangulaire 	sp ²
HBr	$\text{Br}-\text{H}$	4	AXE ₃	Tétraédrique 	Linéaire $\text{Br}-\text{H}$	sp ³
<u>P</u> Br ₅		5	AX ₅	Bipyramide à base triangulaire 	Bipyramide à base triangulaire 	sp ³ d

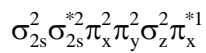
Exercice 2

1. Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule NO.



2. La configuration électronique de la molécule NO et l'indice et la nature des liaisons.

La configuration électronique de NO



L'indice de liaison

$$I_L = \frac{8-3}{2} = 2,5$$

La nature des liaisons

1 liaison σ , et 1,5 liaisons π (1 liaison π et 1 liaison π avec un seul électron).

3. Cette molécule est diamagnétique ou paramagnétique ? Justifier votre réponse.

Puisqu'il y'a la présence d'un électron célibataire donc la molécule NO est paramagnétique

4. Comparaison des longueurs de liaison de NO, NO⁺ et NO⁻ et déduction de la molécule la plus stable.

Espèce	Configuration électronique	Indice de Liaison	Nature de liaison
NO	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*1}$	2,5	1 liaison σ , et 1,5 liaisons π
NO ⁺	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$	3	1 liaison σ , et 2 liaisons π
NO ⁻	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$	2	1 liaison σ , et 1 liaison π

On sait que plus l'indice de liaison augmente plus l'énergie de dissociation de la liaison augmente, plus la distance interatomique (longueur de liaison) diminue et plus la stabilité de la molécule augmente.

$$I_L(\text{NO}^+) > I_L(\text{NO}) > I_L(\text{NO}^-) \Rightarrow d(\text{NO}^+) < d(\text{NO}) < d(\text{NO}^-)$$

donc NO⁺ est l'ion le plus stable

Exercice 3

1. Détermination des potentiels d'électrode des deux demi-piles, des demi-réactions se produisant à chacune des deux électrodes, de la réaction d'oxydoréduction et de la f.e.m de cette pile.

Calcul du potentiel d'électrode de chaque demi-pile



$$E_A = E_A^0 + \frac{0,06}{3} \log[\text{Cr}^{3+}] = -0,7861 \text{ V}$$

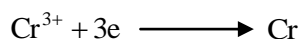
$$E_B = E_B^0 + \frac{0,06}{3} \log[\text{Cr}^{3+}] = -0,7999 \text{ V}$$

Les demi-réactions

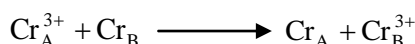
Dans l'anode (demi pile B):



Dans la cathode (demi pile A) :



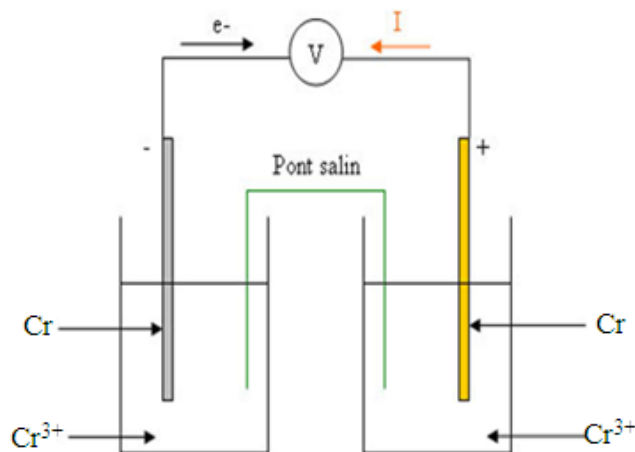
La réaction d'oxydoréduction :



Calcul de la f.e.m

$$\Delta E = E_A - E_B = 0,0138 \text{ V}$$

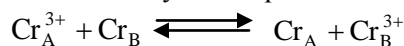
2. Le schéma de la pile avec le circuit extérieur .



3. Calcul de la constante d'équilibre K_{eq} lorsque la pile est utilisée. Conclure

$$K_{eq} = 10^{\frac{3\Delta E^0}{0,06}} = 1$$

Donc il y'a un équilibre

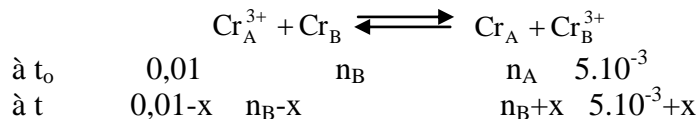


4.

a. Détermination de la nature de l'électrode dont la masse diminue et calcul de la variation de masse de l'autre électrode.

L'électrode dont la masse diminue c'est l'anode (demi-pile B)

La quantité de matière du chrome du demi-pile A qui apparaît est :



$$n_{A(\text{apparaître})} = n_{B(\text{disparaître})} = -\frac{\Delta m_{Cr}^{disp}}{M_{Cr}} = \frac{\Delta m_{Cr}^{app}}{M_{Cr}}$$

$$\Delta m_{Cr}^{app} = \Delta m_{Cr}^{disp} = 80,25 \text{ mg}$$

b. Calcul des concentrations finales C'_1 et C'_2 en ion Cr^{3+}

Calcul de la quantité d'ions Cr^{3+} qui disparaît ou qui apparaît x.

$$x = -\frac{\Delta m_{Cr}^{disp}}{M_{Cr}} = \frac{\Delta m_{Cr}^{app}}{M_{Cr}} = \frac{80,25.10^{-3}}{52}$$

$$x = 1,543.10^{-3} \text{ moles}$$

Calcul de $[Cr^{3+}]$ qui disparaît ou qui apparaît y

$$y = \frac{x}{V} = 1,543.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Calcul de C'_1 et C'_2

$$C'_1 = C_1 - y = 8,457.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$C'_2 = C_2 + y = 6,543.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Correction du Rattrapage (2013-2014)

Exercice 1

1. Détermination de l'énergie de l'électron qui se trouvant à une distance de $0,795 \text{ \AA}$ du noyau (Etat 1).

Calcul de n_1

Puisque C^{5+} est un ion hydrogénoïde donc le rayon atomique est :

$$r_1 = 0,529 \frac{n_1^2}{Z} \Rightarrow n_1 = \sqrt{\frac{r_1 \times Z}{0,529}} = 3$$

Calcul de E_1

$$E_1 = -13,6 \times \frac{Z^2}{n_1^2} = -54,4 \text{ eV}$$

2. Détermination de l'énergie de l'électron qui se trouvant à une distance de $3,18 \text{ \AA}$ du noyau (Etat 2).

Calcul de n_2

Puisque C^{5+} est un ion hydrogénoïde donc le rayon atomique est :

$$r_2 = 0,529 \frac{n_2^2}{Z} \Rightarrow n_2 = \sqrt{\frac{r_2 \times Z}{0,529}} = 6$$

Calcul de E_2

$$E_2 = -13,6 \times \frac{Z^2}{n_2^2} = -13,6 \text{ eV}$$

3. Calcul de la fréquence et de la longueur d'onde (en \AA) de la radiation mise en jeu lorsque l'électron transite entre l'état 1 et l'état 2.

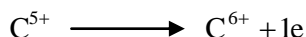
Calcul de la fréquence

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = 9,87335 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

Calcul de la longueur d'onde

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} = 3,0385 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 30,385 \text{ nm}$$

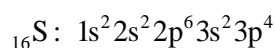
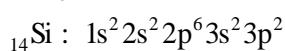
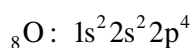
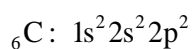
4. Calcul de l'énergie d'ionisation de ce système lorsqu'il est dans l'état 2.



$$E_i = E_{\infty} - E_2 = 13,6 \text{ eV}$$

Exercice 2

1. Les configurations électroniques possibles de l'atome X dont son numéro atomique $Z < 18$ et possédant deux électrons célibataires.



2. Les configurations électroniques possibles de l'atome X possède des électrons de valence dans la couche L

La couche L c'est la couche dont le nombre quantique principal $n = 2$, donc X peut être :

$$\begin{array}{l} {}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2 \\ {}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4 \end{array}$$

3. La configuration électronique fondamentale de X appartient au même groupe que le germanium et détermination de son nom.

Configuration électronique du germanium

$${}_{32}\text{Ge} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$$

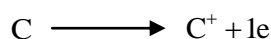
D'où X appartient à la 14^{ème} colonne, donc X ne peut être que le carbone

Configuration électronique de X

$${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$$

4. En appliquant le modèle de Slater, calculer pour cet atome :

- a. Calcul de l'énergie de la 1^{ère} ionisation.



$$E_{I_1} = E_{\text{C}^+} - E_{\text{C}} = 3E_{2s2p}(\text{C}^+) - 4E_{2s2p}(\text{C})$$

$$E_{I_1} = -3 \times 13,6 \times \frac{(6 - (2 \times 0,35 + 2 \times 0,85))^2}{2^2} + 4 \times 13,6 \times \frac{(6 - (3 \times 0,35 + 2 \times 0,85))^2}{2^2}$$

$$E_{I_1} = 11,458 \text{ eV}$$

- b. Calcul de l'électronégativité selon Allred-Rochow

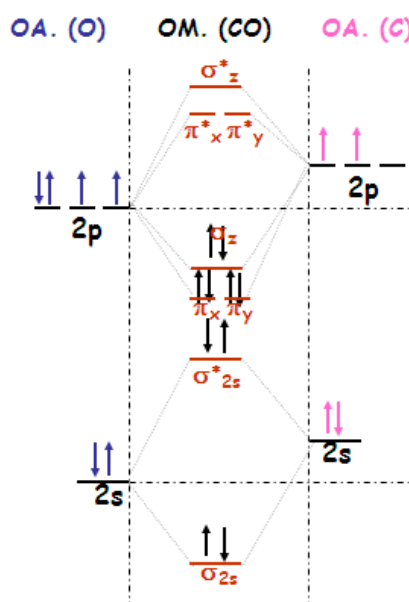
$$\chi = 0,359 \frac{Z^*}{R_c^2} + 0,744$$

$$\chi = 0,359 \times \frac{(6 - 4 \times 0,35 - 2 \times 0,85)}{0,76^2} + 0,744$$

$$\chi = 2,55$$

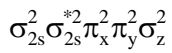
- 5.

- a. Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule CO.



b. La configuration électronique de la molécule CO , l'indice et la nature des liaisons.

La configuration électronique de NO

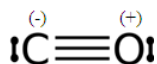


L'indice de liaison

$$I_L = \frac{8-2}{2} = 3$$

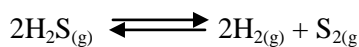
La nature des liaisons

1 liaison σ , et 2 liaisons π



Exercice 3

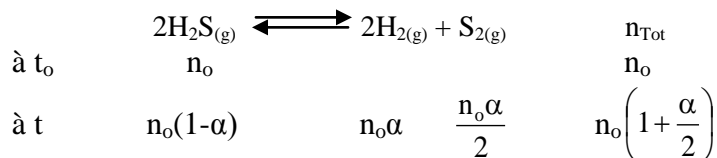
1. Calcul de l'enthalpie standard de réaction dans le sens direct.



$$\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{S}_2) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2) - 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{S})$$

$$\Delta H_R^0 = 177 \text{ kJ}$$

2. Les expressions des pressions partielles des gaz présents à l'équilibre et de Kp en fonction de α et de la pression totale P.



Les expressions des pressions partielles des gaz présents

$$P_{\text{S}_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} P$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} P$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} P$$

L'expression de Kp

$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{S}_2} \times P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{S}}^2} = \frac{\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2} P$$

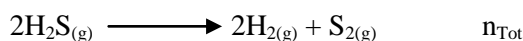
3. Calcul de la valeur de Kp₁ à la température T₁ = 1065°C et à P₁ = 1 atm.

Il reste 65 % de H₂S donc il y'a dissociation de 35 % H₂S

$$K_{p_1} = \frac{\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2} P = 4,318.10^{-2}$$

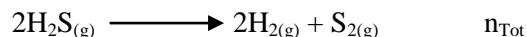
4. L'effet d'une diminution de la pression totale sur l'équilibre

Une diminution de la pression déplace l'équilibre vers le sens de l'augmentation des nombres de moles gazeux c'est le sens direct.



5. L'effet d'une augmentation de la température à pression constante sur l'équilibre

Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens qui correspond au phénomène endothermique. Dans notre cas c'est le sens direct.



6. Calcul de la valeur de la constante d'équilibre K_{p_2} à la température $T_2 = 1200^\circ\text{C}$

D'après la loi de Van't Hoff

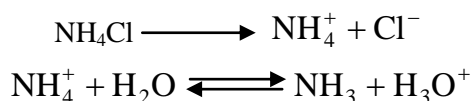
$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$K_{p_2} = K_{p_1} e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\boxed{K_{p_2} = 0,1856}$$

Exercice 4

1. Calcul du pH de la solution A, les concentrations de toutes les espèces en solution ainsi que le coefficient de dissociation α_1 de NH_4^+



Calcul du pH de la solution A

Le pH de la solution A est celui de NH_4^+ qui est un acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C) = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a - \log \frac{m}{MV} \right)$$

$$\boxed{\text{pH} = 3,069}$$

Vérification des approximations

$$\text{pH} < 6,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-] \quad \frac{K_a}{C_A} = 4,549 \cdot 10^{-4} < 10^{-2} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \gg [\text{NH}_3]$$

Calcul des concentrations de toutes les espèces en solution

$$\underline{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 8,532 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

$$\underline{[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,172 \cdot 10^{-11} \text{ M}}$$

Equation d'électroneutralité :

$$[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = C - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Equation de la conservation de la matière

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = C \Rightarrow [\text{NH}_3] = C - [\text{NH}_4^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\underline{[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,532 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = 4.10^{-2} \text{ M}$$

Calcul de α_1

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \alpha_1 = 0,0213 = 2,13 \%$$

2. On prépare une solution B en mélangeant un volume $V_1 = 50 \text{ ml}$ de la solution A et un volume $V_2 = 5 \text{ ml}$ d'une solution de soude de concentration $C_2 = 10^{-1} \text{ M}$.

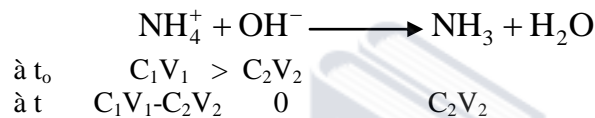
a. Calcul du pH de la solution B

Calcul du volume d'équivalence

$$N_1 V_1 = N_2 V_E \Rightarrow C_1 V_1 = C_2 V_E$$

$$V_E = \frac{C_1 V_1}{C_2} = 20 \text{ ml}$$

Calcul du pH de la solution B



Le volume de la soude $0 < V_2 < V_E$, donc le pH de la solution B est celui de la solution tampon

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1 - C_2 V_2} = \text{p}K_a + \log \frac{V_2}{V_E - V_2}$$

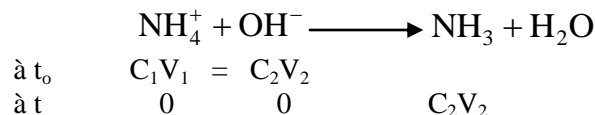
$$\text{pH} = 4,263$$

b. Calcul du nouveau coefficient de dissociation α_2 de NH_4^+

$$\alpha_2 = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1} \Rightarrow \alpha_2 = 0,25 = 25 \%$$

3. Calcul du pH la solution C et du coefficient de dissociation α_3

Calcul du pH



Le volume de la soude $V_2 = V_E$, donc le pH de la solution C est celui de NH_3 (base faible)

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log [\text{NH}_3]) = 7 + \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a + \log \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} \right)$$

$$\text{pH} = 8,598$$

Calcul du coefficient de dissociation α_3 de NH_4^+

$$\alpha_2 = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1} \Rightarrow \alpha_2 = 1 = 100 \%$$